UEBER DIE

DAMPFSPANNUNGEN

VON

SALZLÖSUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

VORGELEGT

VON

ROBERT EMDEN

AUS ST. GALLEN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1887.

§ 1. Einleitung.

Die Spannkraft des Wasserdampfes über der Lösung eines Salzes ist von zwei Factoren abhängig, von der Menge des aufgelösten Salzes und von der Temperatur.

Es ist längst bekannt, dass aufgelöste Salze den Siedepunkt des Wassers erhöhen, seine Dampfspannung also vermindern. Siedepunktsbestimmungen wurden schon 1822 von Faraday[1]), 1824 von Griffiths[2]) und 1835 von Legrand[3]) an einer grossen Anzahl von Salzlösungen vorgenommen, ohne dass sich ein allgemeines Gesetz erkennen liess, das die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von der aufgelösten Salzmenge regelte. Erst Wüllner[4]) stellte den Satz auf, dass die Dampfspannungsverminderung stets proportional sei der aufgelösten Salzmenge und bestätigte[5]) diesen Satz sowohl für Lösungen einfacher Salze, als auch für Lösungen von Salzgemischen. Im Gegensatz hierzu ergaben Arbeiten von Pauchon, Tammann und Nicol[6]), dass sich eine solche Gesetzmässigkeit nicht erkennen liesse, dass vielmehr bei den einen Salzen die Dampfspannungsverminderung rascher, bei anderen langsamer wüchse, als das Wüllner'-

1) Faraday, Ann. de chim. et de phys. **20.** 1822.

2) Griffiths, Pogg. Ann. **2.** p. 227. 1824.

3) Legrand, Ann. de chim. et de phys. **53.** p. 423. 1835.

4) Wüllner, Inauguraldissertation.

5) Wüllner, Pogg. Ann. **103.** p. 529. 1858; **105.** p. 85. 1858; **110.** p. 387. 1860.

6) Pauchon, Compt. rend. **89.** p. 18. 1879. — Tammann, Wied. Ann. **24.** p. 523. 1885. — Nicol, Phil. Mag. **22.** p. 502. 1886.

sche Gesetz angibt. Nach Tammann kann sogar bei demselben Salze beides vorkommen, je nach der Concentration. Auch hatten bereits früher Dampfspannungsmessungen Regnault's[1]) ergeben, dass die Aenderung einem complexeren Gesetz folgt und von der Natur des Salzes abzuhängen scheint.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur wurde zuerst von Gay-Lussac[2]) untersucht. Er fand, dass eine Kochsalzlösung von 1,096 specifischem Gewicht eine Dampfspannung gleich $^9/_{10}$ derjenigen über reinem Wasser besitzt, und Prinsep[2]) gab an, dass dieses Verhältniss für alle Temperaturen das nämliche ist. In ausgedehntem Maasse wurde die Frage erst von v. Babo[3]) an einer ganzen Reihe von Salzen untersucht, und er folgerte aus seinen Zahlen das nach ihm benannte Gesetz, welches, wie oben bemerkt, schon von Prinsep ausgesprochen wurde, dass die Dampfspannung über einer Salzlösung stets derjenigen über reinem Wasser proportional ist. Bezeichnen wir die Dampftension der Salzlösung mit p, diejenige des reinen Wassers mit P, so ist demnach: $p = \lambda P$,
wo λ eine Constante ist.

Oder ist v die durch das Salz bewirkte Dampfspannungsverminderung, so ist $v = lP$, wo $l = 1 - \lambda$.

Es darf aber nicht übersehen werden, dass die von ihm benutzte Methode zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben kann.

Auch hat Wüllner gezeigt, dass selbst einige Beobachtungen v. Babo's nicht mit dem Gesetz in Einklang zu bringen sind.

Mit vervollkommneteren Methoden ist die Untersuchung von Wüllner, Pauchon, Tammann[4]) und R. v. Helmholtz[5]) fortgesetzt worden. Sie fanden alle das Babo'sche

1) Regnault, Compt. rend. **39.** p. 306. 1854.

2) Ich entnehme diese Angaben der Arbeit von Wüllner, Pogg. Ann. **103.** p. 529. 1858.

3) v. Babo, Ber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. Naturwiss. Freiburg i. B. 17—18. 1857.

4) Wüllner, Pauchon, Tammann in den oben erwähnten Abhandlungen.

5) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27.** p. 568. 1886.

Gesetz nicht in Uebereinstimmung mit ihren Messungen. Bei den einen Salzen nahm das Verhältniss der Spannkräfte von Salzlösung und Wasser mit steigender Temperatur zu, bei anderen hingegen ab; und nur bei wenigen Salzen wurde das Babo'sche Gesetz bestätigt. Die Abweichungen vom Babo'schen Gesetz sind zwar nicht sehr beträchtlich, aber doch deutlich erkennbar. Indessen stimmen diese Abweichungen bei den verschiedenen Beobachtern nicht überein. Während z. B. bei Wüllner die Dampfspannung über einer Lösung von Na_2SO_4 genau dem Babo'schen Gesetze folgt, weicht dieselbe bei Tammann von demselben ab. Eine Lösung von NaCl zeigt bei Wüllner ein Verhalten, wie es das Babo'sche Gesetz vorschreibt, bei Tammann hingegen nimmt der Quotient aus Dampfspannungsverminderung und Dampftension des reinen Wassers mit steigender Temperatur ab, während er bei Pauchon und v. Helmholtz mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Lösung von K_2SO_4 folgt dem Gesetz nicht, doch finden bei Wüllner die Abweichungen in entgegengesetztem Sinne statt, wie bei Tammann. Während Wüllner und Tammann das Gesetz bald bestätigen, bald Abweichungen davon in dem einen oder anderen Sinne (d. h. v/P bald wachsend, bald abnehmend) finden, so weichen bei Pauchon alle Dampfspannungen in dem gleichen Sinne ab. Ich gebe hier eine Tabelle für diejenigen Salze, die sowohl von Wüllner, als auch von Pauchon und Tammann untersucht worden sind. (Bei v. Helmholtz erstrecken sich die Untersuchungen nur auf Kochsalzlösungen.) Es bedeutet −, ○, +, dass v langsamer, gleich schnell oder schneller wächst als P.

	Wüllner	Tammann	Pauchon	R. v. Helmholtz
NaCl	○	−	+	+
Na_2SO_4	○	−	+	
$NaNO_3$	+	+	+	
KNO_3	+	+	+	
K_2SO_4	−	+	+	
KCl	+	+	+	
$CaCl_2 + 6$ aq.	−	−		

Es ist hieraus ersichtlich, wie die Angaben der verschiedenen Beobachter voneinander abweichen. Während ferner Tammann sich damit begnügte, eine Abweichung vom Babo'schen Gesetze zu constatiren, suchte Wüllner für die Dampfspannungsverminderungen eine empirische Formel zu finden und stellte dafür die Relation auf:

$$v = aP \pm bP^2,$$

wo a und b von der Natur des Salzes abhängige Constanten sind. Von den zwölf von ihm untersuchten Salzen folgen nach ihm drei Salze NaCl, Na_2SO_4, NaOH stets dem Babo'schen Gesetz, und KOH von 53° an aufwärts. Bei fünf Salzen $NaNO_3$, KNO_3, KCl, K_2SO_4, $CaCl_2$ folgen die Dampfspannungsverminderungen der angeführten Interpolationsformel für alle Temperaturen und für KOH bis zu 53°. Bei drei Salzen endlich $NiSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, Na_2HPO_4 liess sich über den Verlauf der Verminderungen mit der Temperatur durchaus nichts Gesetzmässiges erkennen, während Tammann bei $NiSO_4$ für die Dampfspannungsverminderungen den gleichen Verlauf fand, wie bei den übrigen Salzen.

Pauchon, der nur in niederen Temperaturen arbeitete, fand endlich, dass bis zu 35° die Dampfspannungsverminderung für alle Salze sich der Formel:

$$v = aP + bP^2$$

anpassen, in höheren Temperaturen als 35° aber rascher wachsen, als diese Formel angibt.

Merkwürdigerweise fand ferner Wüllner für eine ganze Reihe von Salzgemischen, deren einzelne Bestandtheile eine Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirken, wie NaCl + KNO_3, KCl + $NaNO_3$, K_2SO_4 + $NaNO_3$; das Gesetz für das ganze Temperaturintervall bestätigt, während umgekehrt das Gemisch Na_2SO_4 + NaCl, dessen Bestandtheile dem Gesetze folgen, von demselben abweicht. Das Gemisch $NaNO_3$ + KNO_3 endlich folgt dem Gesetze für Temperaturen über 73°.

In neuester Zeit hat Nicol[1]) Dampfspannungsmessungen

1) Nicol, Phil. Mag. **22.** p. 502. 1886.

an Salzlösungen vorgenommen, jedoch nur in höheren Temperaturen. Obwohl seine Messungen das Babo'sche Gesetz innerhalb der Beobachtungsgrenzen bestätigen, so glaubt Nicol dennoch auf Grund einer Berechnungsweise seiner Zahlen, die in keinem Verhältniss zu den Beobachtungsfehlern seiner Methode steht, eine Abweichung von demselben constatiren zu können.

Man sieht aus dem Angeführten, dass die Frage über das Wüllner'sche und das Babo'sche Gesetz noch keineswegs abgeschlossen ist.

Es hat mich deshalb Hr. Prof. Dr. Kundt veranlasst, weitere experimentelle Beiträge dazu zu liefern.

§ 2. Die Methode.

Während die Methoden von Wüllner, Pauchon und Tammann darin übereinstimmten, dass sie durch Vergleichung von manometrischen Apparaten, die mit Wasser und Salzlösungen gefüllt waren, die Dampfspannungsverminderungen massen, was, wie ich zeigen werde, zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben kann, war es meine Absicht, die grössere Mühe nicht zu scheuen, nach bewährter Methode die Dampfspannungen für jede einzelne Salzlösung direct zu messen, dann, wie es Regnault und Magnus mit so grossem Erfolg bei reinem Wasser gethan haben, die direct ermittelten Zahlen durch geeignete Interpolationsformeln darzustellen, und, falls es sich herausstellen sollte, dass die sich ergebenden Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen nicht grösser sein sollten, als die Beobachtungsfehler der Methode sein werden, die durch Dampfspannungsmessungen an reinem Wasser sich ergeben, und diese Differenzen nicht stets im gleichen Sinne erfolgen, mit Hülfe dieser so interpolirten und von Beobachtungsfehlern unabhängigeren Dampfspannungen die Gültigkeit des Wüllner'schen und Babo'schen Gesetzes zu prüfen.

Ich benutzte zur Messung der Dampfspannungen die Versuchsanordnung von Konowalow[1]), da diese es gestattet,

1) Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34. 1881.

die Flüssigkeit vollständig luftfrei in den Apparat zu bringen, ohne dass sich ihre Zusammensetzung ändert, und mit kleinem Dampfraum zu operiren.

Ich gebe hier die Beschreibung des Apparates von Konowalow, werde aber einige Abänderungen, namentlich bezüglich der Temperaturmessung angeben, die anzubringen ich vortheilhaft erachtete.

Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente der geschlossene Schenkel *a*, Fig. 1, einer U-förmigen Röhre von 15 mm lichtem Durchmesser, deren offener und längerer Schenkel *b* in den Hahn β endigte. An das untere Ende von *a* setzte sich eine enge Röhre *c* an, die ebenfalls durch einen Hahn γ geschlossen werden konnte. Auf die Röhren *a* und *b* war eine Millimetertheilung geätzt. In diesen Apparat wurde zunächst so viel Quecksilber gegossen, als zur Ausfüllung der Röhren *a* und *c* und eines kleinen Theiles von *b* nöthig war. Dann wurde *c* mit einem Trockenapparat und *b* mit einer Saugpumpe verbunden. Sobald die letztere in Thätigkeit gesetzt wird, streicht trockene Luft durch die ganze Quecksilbermasse, die hierbei in der Röhre *b* steht; und indem man gleichzeitig den Apparat mit einem Bunsen'schen Brenner erwärmt, entfernt man in kurzer Zeit die letzten Spuren von Feuchtigkeit. Sodann bewirkt man durch Neigen des Apparates, dass *a* sich vollständig mit Quecksilber füllt. Um allenfalls noch zwischen Glaswand und Quecksilber haftende, äusserst kleine Luftbläschen zu entfernen, liess man durch Neigen das Quecksilber in *c* bis an den Hahn γ steigen, schloss diesen, verband *b* mit der Quecksilberluftpumpe, evacuirte so vollständig als möglich und schloss hierauf den Hahn β ebenfalls ab. Durch Neigen und Bewegen des Apparates wurden die Wände desselben mit Quecksilber abgespült. Füllte man nun durch Neigen des Apparates wieder den Schenkel *a* und richtete den Apparat auf, so stand nicht, wie zu erwarten war, das Quecksilber in *a* und *b* gleich hoch; (die Spuren von Luft, die in *b* sind, sind zu unbedeutend, um durch eine Niveaudifferenz in *a* und *b* gemessen werden zu können;) das Quecksilber sank in dem Schenkel *a*

nicht, sondern haftete[1]), was nur geschieht, wenn auch die letzten Spuren von Luft entfernt sind. Eine Quecksilbersäule von 50 mm Länge haftete durch ihre Adhäsion in *a* so fest, dass ich den Apparat bequem hin und her tragen konnte, ohne dass das Quecksilber herabfiel, was durch Aufstossen des Apparates bewirkt wurde. Wurde durch β dann wieder vorsichtig Luft eingelassen, so konnte im Schenkel *a* auch nicht die geringste Spur von Luft bemerkt werden. Nunmehr wurde die zu untersuchende Flüssigkeit in *c* mittelst einer feinen Pipette, die bis zur Oberfläche des Quecksilbers in *c* reichte (der Hahnkörper wurde so lange entfernt), eingefüllt, und durch Neigen des Apparates liess man dieselbe bis zum Hahn γ steigen, der dann geschlossen wurde. Dann wurde β mit der Quecksilberluftpumpe verbunden und *b* genügend evacuirt. Die Flüssigkeit sinkt dann in *c*, und über ihr bildet sich ein luftverdünnter Raum, der sich rasch mit der in der Flüssigkeit gelösten Luft füllt. Durch leichtes Erwärmen kann man den Vorgang beschleunigen. Wurde diese Operation einige mal wiederholt, so war die Flüssigkeit so luftfrei, dass ich dieselbe in *c* auf etwa 70—80° erhitzen konnte, ohne dass sie sich durch Sieden theilte, trotzdem der Druck der Luft über ihr beinahe 0 war. Freilich trennt sich bei dieser Operation ein Theil der Flüssigkeit in Dampfform, aber die Menge derselben ist so gering, dass sich ihre Zusammensetzung nicht merklich ändert. Endlich erwärmt man leicht den über der Flüssigkeit befindlichen Raum so lange, bis durch den Druck der Gase die gewünschte Menge der Versuchssubstanz nach *a* hinübergetrieben ist. Der Rest wird aus *c* durch vorsichtiges Neigen des Apparates herausgegossen, und wenn das Quecksilber bis zum Hahn γ gestiegen ist, dieser geschlossen. Die auf diese Weise nach *a* gebrachte Flüssigkeit ist so luftfrei, dass sie nebst dem Quecksilber in *a* nicht sinkt, wenn *b* evacuirt wird, sondern haftet. Trug die Flüssigkeit eine Quecksilbersäule von 100 mm, und war *b* aufs sorgfältigste evacuirt, so haftete sie so fest,

---

1) Ueber das Haften des Quecksilbers siehe Moser, Pogg. Ann. **160.** p. 138. 1877.

dass sie trotz des heftigsten Schüttelns des Apparates nicht vom Glase losriss, und das Quecksilber nicht von der Flüssigkeit. Das einzige Mittel, die Flüssigkeit in *a* zum Sinken zu bringen, war dann, den Apparat ausgepumpt sich selbst zu überlassen. Nach Verlauf von $^1/_4$ — 2 Stunden sank die Flüssigkeit von selbst. Selten haftete sie länger; ein einziges mal beobachtete ich eine 30-procentige $CaCl_2$ 6aq-Lösung, die 24 Stunden haftete. 21 Stunden trug sie eine Quecksilbersäule von 50 mm, dann wurde *b* vollständig evacuirt, sodass die getragene Quecksilbersäule 100 mm betrug; nach drei Stunden fiel sie von selbst ab.

Mochte die Flüssigkeit aber noch so fest gehaftet haben, stets zeigte sich, wenn in *b* wieder Luft zugelassen wurde, über der Flüssigkeit ein kleines, oft nur mikroskopisches Luftbläschen, das nach kurzer Zeit wieder von der Flüssigkeit absorbirt wurde. Dies gänzlich zum Verschwinden zu bringen, ist mir nicht gelungen. Der Apparat ist nun für den Versuch vorbereitet. Er wird in verticaler Stellung fixirt, *b* mittelst einer T-Röhre einerseits mit der Quecksilberpumpe, andererseits mit einem offenen Manometer verbunden. Der eine Schenkel des letzteren liess sich vor einer Spiegelscala verschieben. Alle Verbindungen waren ausschliesslich aus Glas gefertigt, indem die betreffenden Glasröhren direct aneinander geschmolzen oder durch Schliffe aneinander gefügt waren. Die nöthige Beweglichkeit wurde den einzelnen Theilen durch eingeschaltete Glasfedern gestattet.

Das Röhrensystem *a b c*, das auf eine constante und messbare Temperatur gebracht werden sollte, tauchte etwa zur halben Länge in ein mit Wasser gefülltes Becherglas von 4,5 l Inhalt, das auf einem Sandbade stand und durch einen Zinkdeckel geschlossen war. Dieser hatte sieben Oeffnungen für die Röhren *b* und *c*, für zwei Thermometer, für ein Glasrohr, dessen Zweck gleich angegeben werden soll, und gestattete der aus Glasröhren gebogenen Rührvorrichtung den Durchgang. Letztere wurde durch einen Wassermotor getrieben und machte in den niederen Temperaturen 60, in den höheren bis 100 Doppelgänge in der Minute.

Um die beim Ablesen der Quecksilberstände störenden kleinen Erschütterungen, welche die Rührer verursachten, zu beseitigen, konnten durch Zug an einer Schnur dieselben arretirt und nach geschehener Ablesung wieder freigegeben werden.

Von den Thermometern hing eines unmittelbar neben *a*, das andere nahe der Wand des Becherglases. Beides waren in Fünftelgrade getheilte Geissler'sche Normalthermometer und von mir nach einer Methode von Thiesen mittelst neun Fäden aufs sorgfältigste kalibrirt worden. Ihre maximal—deprimirten[1]) Null- und Siedepunkte wurden von Zeit zu Zeit untersucht, ihr zeitiger[1]) Nullpunkt aber vor jeder Beobachtungsreihe bestimmt. Die bei diesen Thermometern unbedeutenden Correctionen auf Lufthermometer wurden gemäss den Untersuchungen der Berliner Aichungscommission[2]) vorgenommen. Sie betragen bei:

10	15	20	25	30	35	40	54	73	82°
−0,03	−0,07	−0,11	−0,12	−0,12	−0,10	−0,08	−0,04	−0,06	+0,04

wobei für dazwischen liegende Werthe geradlinig interpolirt wurde. Die Thermometer waren bis zum Theilstrich 75 mit Wasser oder Wasserdampf umgeben, es blieb also noch die sogenannte Fadencorrection anzubringen. Diese wird gewöhnlich so gefunden, dass in mittlerer Höhe der herausragenden Quecksilbersäule die Kugel eines zweiten Thermometers angebracht wird, welche die mittlere Temperatur des Fadens angibt. Bei den Einschlussthermometern ist dieses Verfahren aber nicht anwendbar, denn es ist klar, dass in dem Einschlussrohr eine andere Temperatur herrscht, als ausserhalb desselben. Um die Temperatur für die Fadencorrection zu finden, wurde folgendermassen verfahren: Ein unten geschlossenes Glasrohr *a* von der gleichen Länge und Weite, wie das Einschlussrohr des Thermometers hing bis zur gleichen Stelle wie letzteres ebenfalls im Wasserbad. Oben war das-

1) Ueber die Behandlung der Thermometer bezüglich ihrer Fixpunkte siehe Pernet, Zschr. f. Meteorologie. **14.** p. 130, 206. 1879.

2) Grunmach, Metronomische Beiträge. Herausgegeben von der Berliner Aichungscommission. Nr. 3. 1881. p. 54.

selbe durch ein Stückchen Kautschuk geschlossen, welches ein Baudin'sches Thermometer mit langem Quecksilbergefäss durchliess. Dies befand sich in *a* stets in derselben Höhe, wie der mittlere Theil des zu corrigirenden Fadens und musste demnach die Temperatur desselben genügend genau angeben. Diese Temperatur wurde stets $20-25^0$ kleiner gefunden, als die Temperatur des Wasserbades. Sie wurde aber stets nur 20^0 kleiner angenommen, da die Temperatur des Quecksilberfadens des Geissler'schen Thermometers durch Leitung im Glas und Quecksilber etwas erhöht wird. Die grösste, so anzubringende Correction betrug $0{,}08^0$, während sie bei der Regnault'schen Arbeit über die Dampfspannung des Wasserdampfes $0{,}35^0$ beträgt. Beide Normalthermometer wurden unmittelbar vor und nach jeder Ablesung des Quecksilberstandes im Manometer *b*, *c* abgelesen, und die Rührvorrichtung functionirte so vorzüglich, dass selbst in den höchsten Temperaturen die Differenzen der vier Ablesungen $0{,}05^0$ selten erreichte. Aus den vier Ablesungen wurde dann das Mittel genommen.

Becherglas, Sandbad und Brenner waren nochmals mit einer Papphülse umgeben, an welcher sich an zwei gegenüberliegenden Stellen durch Glasplatten verschlossene Oeffnungen befanden. Man erwärmte das Bad auf eine Temperatur, die nur wenige Grade unterhalb der gewünschten lag, und drehte, falls dieselbe kleiner als 70^0 war, den Brenner vollständig ab, während man anderenfalls eine kleine Flamme brennen liess. Die Temperatur stieg dann mit abnehmender Geschwindigkeit weiter und erreichte nach einiger Zeit ein Maximum, auf welchem sie sich für die zur Beobachtung nöthigen Zeit, wozu selten mehr als $1-1^1/_2$ Minuten erforderlich waren, vollständig constant erhielt.

Die gesuchte Dampfspannung berechnet sich wie bei Magnus aus dem Barometerstand, der Höhendifferenz der Quecksilberkuppen in den beiden Schenkeln des Manometers und in den Röhren *a* und *b*. Als Barometer diente das Normalbarometer des hiesigen physikalischen Instituts; seine Scala, ebenso die Spiegelscala des Manometers und die Millimetertheilung auf den Röhren *a* und *b* waren mit einem

Normalmaassstab verglichen. Eine Correction, die Capillardepression der Quecksilberkuppen in *a* und *b* betreffend, wurde nicht vorgenommen, da die Durchmesser von *a* und *b* gleich gross (15 mm) waren.

Um in niederen Temperaturen die Ermittelung des äusseren Druckes zu umgehen, wurde der Schenkel *b* mittelst der Quecksilberluftpumpe aufs sorgfältigste evacuirt und mittelst Phosphorsäureanhydrid ausgetrocknet. Manometer und Barometer zeigten dann vollständig gleichen Stand, und konnte der äussere Druck demnach = 0 angenommen werden. Der Stand der Quecksilberkuppen in *a* und *b* wurde durch ein Fernrohr direct auf der aufgeätzten Theilung abgelesen, was, wie ich später zeigen werde, grosse Vortheile vor einer kathetometrischen Ablesung bietet. Die Lage der beiden Theilungen gegeneinander aber wurde, ehe der Apparat mit Becherglas und Hülle umgeben war, mittelst des Kathetometers bestimmt. Selbstverständlich geschah die Ablesung nur dann, wenn das Quecksilber einen unveränderlichen Stand einhielt. Bei höheren Temperaturen gab dies eine empfindlichere Probe auf die Constanz der Temperatur, als sie die Beobachtung der Thermometer gewährt. Doch machte ich in höheren Temperaturen auch die Erfahrung von Regnault[1]), der über den Stand der Quecksilberkuppe, die ihm den Druck angibt, schreibt: „Sie oscillirt fast immer ein wenig, aber diese Bewegung hat nur eine sehr kleine Amplitude, welche $^1/_{10}$ mm[2]) nicht übersteigt, wenn man das Feuer unter der Retorte passend regulirt. Der Beobachter verfolgte den Meniscus unter dem Faden des Fernrohrs des Kathetometers und es war ihm leicht, diesen Meniscus zu fixiren, wenn er absolut stabil war; der Stand, welchen dann der Meniscus einnahm, war gewöhnlich der mittlere zwischen den äussersten Stellungen, welche er während dieser sehr kleinen Schwingungen erreichte."

Eine Lampe gestattete das Ablesen im durchfallenden Lichte; zwischen derselben und dem Wasserbade war eine

1) Regnault, Mém de l'acad. de France. **21.** p. 516.

2) Bei meinen Beobachtungen betrugen diese Oscillationen bis 0,5 mm.

Alaunlösung eingeschaltet, um eine erwärmende Wirkung, die in niederen Temperaturen bemerkbar war, zu beseitigen. Ferner waren die Hähne β und γ des Apparates mit Filtrirpapier umwickelt, das öfters mit kaltem Wasser benetzt wurde, um ein Schmelzen des Hahnfettes und Undichtwerden zu verhüten. Von Zeit zu Zeit wurden mit dem Apparat Messungen an reinem Wasser zur Controlle vorgenommen. Ich unterlasse es, die Fehlergrenze der Methode zu berechnen; dies wäre werthlos. Während z. B. Wüllner[1]) zu dem Schlusse kommt: „so erhalten wir als Summe dieser Fehler 0,35 mm, ein Fehler, der in Temperaturen unter 40° C. kaum überschritten wird", so ergeben die von ihm angeführten Messungen an reinem Wasser unter diesen Temperaturen folgende Differenzen von den Zahlen von Magnus, die Wüllner selbst für sehr zuverlässig hält:

t	P		d
	Wüllner	Magnus	
19,9°	16,69	17,28	−0,59
24,2	22,25	22,48	−0,23
29,9	30,66	31,40	−0,74
35,0	41,49	41,89	−0,40

Das einzige Mittel, ein sicheres Kriterium für die Genauigkeit der Methode zu finden, ist, Messungen der Dampfspannung über reinem Wasser anzustellen und die Werthe mit den von Regnault und Magnus gefundenen zu vergleichen.

§ 3. Messungen der Dampfspannung über reinem Wasser.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden verschiedene Füllungen des Apparates mit reinem Wasser vorgenommen und die Dampfspannung desselben gemessen. Das Ergebniss dieser Messungen ist in folgender Tabelle zusammengestellt. t bedeutet die Beobachtungstemperatur, die P in der zweiten Columne sind die aus der Interpolationsformel von Magnus berechneten Dampfspannungen, die mit den von Regnault berechneten beinahe identisch sind; die P in der dritten Columne sind die von mir direct

1) Wüllner, Pogg. Ann. **103.** p. 550. 1858.

beobachteten Dampfspannungen, während die vierte Columne die Differenzen der beiden P angeben.

t	P Magnus	P beob.	d	t	P Magnus	P beob.	d
12,00	10,42	10,35	+0,07	60,32	150,83	150,8	+0,03
12,80	10,99	11,05	−0,06	62,85	169,15	169,25	−0,10
18,31	15,55	15,65	−0,10	*65,05	187,02	187.0	−0,28
*18,86	16,20	16,5	−0,30	65,15	187,83	189,0	−1,17
21,08	18,59	18,65	−0,06	*66,10	196,08	194,75	+1,33
*22,19	19,90	19,6	+0,30	66,24	197,81	197,3	+0,51
25,44	24,21	24,0	+0,21	66,93	194,10	194,5	−0,43
26,13	25,23	25,25	−0,02	70,87	241,54	240,3	+1,24
26,50	25,79	25,9	−0,11	71,90	252,46	250,9	+1,56
26,58	25,91	26,1	−0,19	*72,27	255,49	256,5	−1,01
30,68	32,86	32,8	+0,06	*72,37	256,59	256,8	−0,21
33,24	37,99	38,4	−0,41	75,50	294,04	293,15	+0,89
*34,50	40,73	40,8	−0,07	75,52	294,28	293,2	+1,08
36,74	46,10	45,95	+0,15	75,89	298,82	298,4	+0,47
37,88	49,06	49,2	−0,14	80,05	362,02	361,7	+0,52
40,60	56,80	56,4	+0,40	*81,92	382,49	382,2	+0,29
41,80	60,48	61,0	−0,52	85,30	437,38	436,6	+1,08
*49,82	90,07	89,7	+0,37	85,44	439,71	438,8	+0,91
50,05	91,99	91,7	+0,29	*85,84	466,79	447,1	−0,31
*53,24	107,83	108,3	−0,53	89,59	516,41	515,2	+1,21
55,67	121,22	121,3	−0,08	90,50	534,95	535,85	−1,10
59,94	148,17	147,7	+0,47	*95,85	654,68	653,5	+1,18

Man sieht, dass die angewandte Methode gut ist. Die Differenzen zwischen den von Magnus berechneten und von mir beobachteten Dampfspannungen sind kaum grösser, als diejenigen zwischen den von Regnault in seiner grossen Arbeit über die Dampfspannungen des Wassers interpolirten und direct beobachteten Werthen und bedeutend kleiner als die entsprechenden Differenzen bei Magnus, wo sie in niederen Temperaturen 0,6 — 1 mm betragen und in höheren Temperaturen bis auf 5 — 6 mm steigen.

Durch diese gute Uebereinstimmung bewogen, gab ich mir die Mühe, aus den zwölf mit * bezeichneten Beobachtungen die Constanten der Magnus'schen Interpolationsformel nach der Methode der kleinsten Quadrate nochmals zu berechnen. Ich wählte diese und nicht die Formel von Regnault, weil sie ungleich handlicher ist und ein bequemes logarithmisches Rechnen gestattet. Die von Magnus benutzte Formel ist:

$$P = a\,10^{\frac{bt}{c+t}},$$

worin:

$$a = 4{,}525, \quad b = 7{,}4475, \quad c = 234{,}69 \text{ ist.}$$

Was die Constante a[1]) betrifft, so unterliess ich, wie es auch Magnus gethan hat, ihre Bestimmung durch Rechnung. Sie wurde von Magnus als Mittelwerth einer Reihe Versuche zu 4,525 mm bestimmt, während sie nach Regnault 4,600 beträgt. Da beide Zahlen so nahe übereinstimmen, verzichtete ich auf eine nochmalige Bestimmung und nahm für a das arithmetische Mittel aus beiden $a = 4{,}5625$. Bei einer nochmaligen Berechnung der Regnault'schen Formel fand Broch[2]) $a = 4{,}5687$.

Es ergab sich durch meine Rechnung:

$$b = 7{,}477\,37, \qquad c = 236{,}57.$$

Ich gebe in der folgenden Tabelle von 10 zu 10° die aus der Regnault'schen, Magnus'schen und meiner Interpolationsformel berechneten Dampfspannungen wieder, nebst den Differenzen der aus den verschiedenen Formeln berechneten Zahlen.

t	Regnault	E	Magnus	$M-R$	$M-E$	$R-E$
0°	4,600	4,5625	4,525	−0,075	−0,040	+0,037
10	9,165	9,172	9,126	−0,039	−0,046	−0,008
20	17,391	17,461	17,396	+0,005	−0,065	−0,070
30	31,548	31,675	31,602	+0,054	−0,073	−0,127
40	54,906	55,035	54,969	−0,063	−0,066	−0,129
50	91,982	92,010	91,965	−0,017	−0,045	−0,028
60	148,791	148,581	148,579	−0,212	−0,002	+0,210
70	233,091	232,558	232,606	−0,485	+0,048	+0,533
80	354,643	353,894	353,926	−0,717	+0,032	+0,749
90	525,450	524,693	524,775	−0,675	+0,082	+0,757
100	760,000	760,000	760,000	0,000	0,000	0,000

Wie man sieht, weichen die von mir berechneten Dampfspannungen von den Regnault'schen Zahlen kaum mehr ab, als diejenigen von Magnus, während die Uebereinstim-

1) a bedeutet, wie leicht ersichtlich, die Dampfspannung bei 0°.

2) Broch, Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et. Mes. T. A. 33. 1881.

mung mit Magnus eine beinahe vollständige ist. Diese bessere Uebereinstimmung mit den Zahlen von Magnus kann einen dreifachen Grund haben; sie kann bewirkt sein durch die zufällige Wahl der zur Berechnung benutzten Beobachtungen, kann auch durch die nämliche Form der Interpolationsformel verursacht sein, und schliesslich dadurch, dass sich die Temperaturangaben von Magnus und mir auf das Luftthermometer beziehen, während Regnault bei Temperaturen unter 100° die Angaben seines Quecksilberthermometers zu reduciren unterliess. In niederen Temperaturen liegen meine Zahlen durchwegs etwas höher, als die von Magnus und Regnault berechneten; ich möchte sie aber trotzdem nicht für weniger genau halten. Vergleichen wir in der Arbeit von Magnus die von ihm berechnete und beobachtete Dampfspannungscurve, so finden wir, dass letztere in den niederen Temperaturen beträchtlich höher liegt, als erstere; die Summe der Plusabweichungen überwiegt bei weitem. Es sollten demnach die berechneten Zahlen in niederen Temperaturen etwas grösser sein, sich den meinen nähern.

Regnault hingegen unterliess es, bei Temperaturen unter 100° die Angaben seiner Quecksilberthermometer auf Luftthermometer zu reduciren. Würden die von mir hierfür benutzten Reductionszahlen auch für die Thermometer von Regnault gelten, so müssten gerade in den Temperaturen von 20—40° die Angaben derselben um etwa 0,1° erniedrigt werden. Da nun in diesem Temperaturintervall 0,1° ungefähr 0,1 mm Dampfspannungsdifferenz entspricht, so würde sich diese ungefähr um 0,1 mm erhöhen und mit den meinen vollständig übereinstimmen.

Es gibt noch eine Ursache, welche einen Unterschied in den drei berechneten Curven bewirken könnte. Durch Quecksilbersäulen wird die Kraft der Dampfspannung nicht in absolutem, sondern in Gravitationsmaass gemessen. Eine Reduction auf ersteres wurde nicht vorgenommen. Doch ist der Unterschied in der geographischen Breite von Paris, Berlin und Strassburg zu gering, um dadurch, namentlich bei den in niederen Temperaturen kleinen Quecksilbersäulen einen zu beobachtenden Einfluss auszuüben.

Da in meinen Messungen der Dampfspannung von Salzlösungen die nämliche Methode und die gleichen Thermometer benutzt wurden, so hielt ich es für zweckmässig, der weiteren Berechnung der Dampfspannungsverminderungen die von mir gefundenen Wasserwerthe zu Grunde zu legen.

§ 4. Resultate der Beobachtung der Dampfspannung über Salzlösungen.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Salzmengen wurden in 100 Theilen Wasser gelöst. Die Lösungen wurden auf folgende Weise hergestellt:

Ein Kölbchen wurde leer, nachdem eine gewisse Menge Salz hineingebracht war, nochmals gewogen und dann mittelst einer graduirten Pipette die gewünschte Wassermenge zugesetzt. Fläschchen plus Salz plus Wasser wurden darauf nochmals gewogen, und da sämmtliche Wägungen durch Schwingungsbeobachtungen bis auf 0,001 g ausgeführt waren, so konnte der Concentrationsgehalt der Lösung mit vollständiger Genauigkeit berechnet werden.

Die wasserfreien Salze wurden erst in einem Luftbade und Exsiccator sorgfältig getrocknet; den wasserhaltigen Kupfer- und Zinkvitriol liess ich fein zerrieben einige Tage an der Luft liegen. Nur bei Chlorcalcium musste ein anderes Verfahren eingeschlagen werden. Wasserhaltiges Chlorcalcium wollte ich nicht anwenden, da der Gehalt an Krystallwasser wechselnd ist, und das wasserfreie Salz anzuwenden ging nicht, da dasselbe durch vorhandenes basisches Salz stets trübe Lösungen lieferte. Es wurde daher folgendermassen verfahren: Eine Lösung von möglichst reinem Chlorcalcium wurde zur vollständigen Reinigung mit Ammoniak und Chlorammonium behandelt und das vorhandene Calcium mit kohlensaurem Ammon als kohlensaurer Kalk ausgefällt, der sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wurde. Die zur Verwendung kommende Menge desselben wurde dann abgewogen, in reiner Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade vorsichtig abgedampft und der Rückstand auf die oben beschriebene Weise in Wasser gelöst. Aus der ange-

wendeten Menge kohlensauren Kalkes konnte die Menge des in Lösung vorhandenen wasserfreien Chlorcalciums berechnet werden, und ich erhielt so eine vollständig klare, neutral reagirende Lösung von genau berechenbarer Concentration. Da der Apparat bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gefüllt werden musste, so konnte ich keine stärkeren Salzlösungen untersuchen, als bei gewöhnlicher Temperatur concentrirte.

Auf eine Untersuchung der Lösungen von Ammoniaksalzen wurde verzichtet, da dieselben, wie Fittig gezeigt hat, in wässeriger Lösung stets dissociiren.

In den Tabellen bedeuten:

t die Temperatur;

P die für diese Temperatur aus meiner Interpolationsformel berechneten Dampfdrucke über reinem Wasser;

p in der dritten Columne die von mir beobachtete,

p in der vierten Columne die auf eine später anzuführende Weise von mir berechnete Dampfspannung über der betreffenden Salzlösung;

d gibt die Differenz an zwischen p berechnet und p beobachtet;

v ist die berechnete Dampfspannungsverminderung, $P-p$ berechnet;

λ ist der Quotient p beob./P;

$\mu = \frac{(P - p \text{ beob.}) \cdot 1000}{P \cdot s}$, wo s der über jeder Tabelle verzeichnete Gehalt an Salz auf 100 Theile Wasser ist.

1) 5,067 NaCl.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
18,92	16,32	15,8	15,80	0,00	0,52	0,968	6,28
25,44	24,28	23,4	23,49	−0,09	0,79	0,963	7.15
30,13	31,91	31,8	30,87	−0,07	1,04	0,965	6,86
36,56	45,71	44,3	44,23	+0,07	1,48	0,969	6,08
40,88	57,67	55,55	55,80	−0,25	1,87	0,963	7,25
44,92	71,19	69,5	68,88	+0,62	2,31	0,976	4,68
49,69	90,61	87,3	87,66	−0,36	2,95	0,963	7,20
55,09	117,91	113,6	114,08	−0,48	3,83	0,963	7,21
60,09	149,21	144,7	144,35	+0,35	4,86	0,969	5,96
64,58	183,10	177,9	177,14	+0,76	5,96	0,971	5,60
70,85	241,26	234,3	233,41	+0,89	7,85	0,971	5,69
75,86	298,37	289,7	288,67	+1,03	9,70	0,971	5,73
82,33	388,71	367,2	367,07	+0,13	11,64	0,967	6,35
85,99	449,34	434,41	434,72	−0,31	14,62	0,966	6,53
91,36	552,55	534,2	534,77	−0,55	17,78	0,966	6,55
					berechnet	0,967	6,42

2) 10,096 NaCl.

18,11	15,52	14,65	14,52	+0,13	1,00	0,943	5,55
25,48	24,34	22,9	22,77	+0,13	1,57	0,940	5,86
29,58	30,92	29,15	28,93	+0,22	1,99	0,942	5,67
35,25	42,55	40,0	39,81	+0,19	2,55	0,940	5,93
40,87	57,64	54,1	53,93	+0,17	3,71	0,938	6,08
43,63	66,60	62,5	62,32	+0,18	4,10	0,938	6,09
50,36	93,66	87,0	87,64	−0,64	6,02	0,928	7,04
54,71	115,78	108,45	108,33	+0,12	7,45	0,936	6,27
60,43	151,56	141,8	141,81	−0,01	9,75	0,935	6,37
64,52	182,60	170,2	170,85	−0,65	11,75	0,932	6,72
70,15	234,07	218,3	219,00	−0,70	15,07	0,932	6,67
74,55	282,43	264,4	264,25	+0,15	18,18	0,936	6,32
80,68	363,73	340,4	340,31	+0,09	23,42	0,935	6,35
90,87	542,37	506,8	507,45	−1,65	34,92	0,934	6,49
					berechnet	0,935	6,37

3) 14,705 NaCl.

13,99	11,91	10,9	10,81	+0,09	1,10	0,915	5,75
23,93	22,19	20,3	20,10	+0,20	2,09	0,914	5,79
28,38	28,85	26,1	26,14	−0,04	2,71	0,906	6,38
35,01	41,99	38,0	38,04	−0,04	3,95	0,905	6,46
38,83	51,70	46,8	46,84	−0,04	4,86	0,905	6,44
45,94	75,01	68,3	67,96	+0,34	7,05	0,910	6,08
49,19	88,38	79,9	80,07	−0,17	8,31	0,904	6,49
55,23	118,71	107,8	107,55	+0,25	11,16	0,908	6,25
57,20	130,35	118,5	118,10	+0,40	11,95	0,909	6,18
70,38	236,42	215,15	214,20	+0,95	22,22	0,909	6,13
75,73	296,76	269,3	268,85	+0,45	27,91	0,907	6,29
80,45	360,36	325,7	326,48	−0,78	33,88	0,903	6,54
85,53	441,30	400,4	399,81	+0,59	41,49	0,907	6,30
90,66	538,06	487,05	487,48	−0,43	50,58	0,905	6,44
95,19	637,74	577,8	577,79	+0,01	59,95	0,906	6,39
					berechnet	0,906	6,39

4) 20,081 NaCl.

t	P'	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
19,14	16,55	14,35	14,38	−0,03	2,17	0,867	6,61
25,54	24,42	21,3	21,22	+0,08	3,20	0,872	6,36
32,07	35,62	31,05	30,96	+0,09	4,66	0,871	6,40
35,28	42,62	37,1	37,03	+0,07	5,59	0,870	6,48
41,24	58,78	51,25	51,07	+0,18	7,71	0,871	6,38
44,69	70,36	61,5	61,12	+0,38	9,24	0,884	6,27
50,00	92,01	79,6	79,93	−0,33	11,68	0,865	6,71
54,49	114,57	99,4	99,53	−0,13	15,04	0,867	6,59
59,99	148,52	129,7	129,02	+0,68	19,50	0,873	6,31
64,43	181,87	158,1	158,00	+0,10	23,87	0,869	6,50
69,37	226,28	196,7	196,58	+0,12	29,70	0,869	6,51
74,59	282,91	246,2	245,78	+0,42	37,13	0,870	6,46
79,50	346,71	300,3	301,20	−0,97	45,51	0,866	6,66
84,12	417,44	361,8	362,65	−0,85	54,79	0,866	6,63
89,72	519,12	449,7	450,98	−1,28	68,14	0,866	6,65
95,12	636,09	553,4	552,61	+0,79	83,48	0,870	6,47
					berechnet	0,868	6,53

5) 26,636 NaCl.

21,03	18,61	15,35	15,25	+0,10	3,36	0,824	6,57
25,59	24,50	20,1	20,08	+0,02	4,42	0,820	6,74
30,16	31,97	26,3	26,20	+0,10	5,77	0,822	6,65
35,61	43,40	35,5	35,57	−0,07	7,83	0,818	6,83
39,78	54,39	44,5	44,58	−0,08	9,81	0,818	6,82
45,92	74,93	61,5	61,42	+0,08	13,51	0,820	6,72
49,42	89,40	73,25	73,28	−0,03	16,12	0,819	6,78
55,35	119,39	97,5	97,86	−0,36	21,53	0,814	6,88
60,16	149,69	122,25	122,70	−0,45	26,99	0,816	6,87
64,00	178,38	146,3	146,21	+0,09	32,17	0,820	6,75
69,61	228,66	187,6	187,21	+0,18	41,45	0,820	6,74
76,00	300,12	246,3	246,00	+0,30	54,12	0,820	6,73
79,29	343,75	281,7	281,76	−0,06	61,99	0,819	6,77
85,40	439,06	359,45	359,88	−0,43	79,18	0,818	6,80
91,09	546,92	448,7	448,29	+0,50	98,63	0,820	6,72
95,47	644,38	526,8	528,17	−1,37	115,58	0,816	6,88
					berechnet	0,819	6,77

6) 30,086 NaCl.

19,45	16,88	13,4	13,37	+0,03	3,51	0,793	6,85
25,91	24,96	19,7	19,79	−0,09	5,17	0,789	7,00
30,56	32,71	26,0	25,93	+0,07	6,78	0,794	6,81
35,52	43,18	34,2	34,24	−0,04	8,94	0,792	6,91
39,82	54,51	43,2	43,21	−0,01	11,30	0,792	6,89
44,93	71,23	56,3	56,47	−0,17	14,76	0,790	6,96
50,64	94,97	74,9	75,29	−0,39	19,68	0,788	7,02
54,38	113,96	90,2	90,35	−0,15	23,76	0,791	6,92

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
60,04	148,86	117,2	118,01	−0,81	30,85	0,787	7,06
63,52	174,56	138,7	138,40	+0,30	36,16	0,794	6,82
71,78	251,10	199,3	199,02	+0,28	52,08	0,793	6,85
74,39	280,54	222,9	222,40	+0,50	58,14	0,794	6,82
79,64	348,69	277,65	276,46	+1,09	72,23	0,796	6,77
85,48	440,44	349,0	349,16	−0,16	91,28	0,792	6,90
90,37	532,15	422,45	421,87	+0,58	110,28	0,792	6,85
95,14	638,01	504,75	505,89	−1,14	132,12	0,791	6,94
					berechnet	0,792	6,88

7) 10,051 KCl.

21,68	19,36	18,7	18,52	+0,18	0,84	0,965	—
26,82	26,34	25,6	25,20	+0,40	1,14	0,971	—
28,68	29,36	28,3	28,08	+0,32	1,28	0,966	
34,77	41,44	40,0	39,64	+0,36	1,80	0,965	—
40,20	55,63	53,3	53,22	+0,08	2,41	0,958	4,16
45,39	72,93	70,05	69,77	+0,23	3,16	0,960	3,92
49,02	87,63	83,7	83,83	−0,13	3,80	0,955	4,46
55,62	120,94	115,35	115,70	−0,35	5,24	0,953	4,59
59,78	147,08	140,2	140,71	−0,51	6,37	0,953	4,65
64,84	185,25	176,2	177,22	−1,02	8,03	0,951	4,86
68,42	217,69	208,0	207,69	+0,31	9,40	0,958	4,16
74,68	283,98	271,8	271,68	+0,12	12,30	0,957	4,26
80,00	353,84	338,1	338,51	−0,41	15,33	0,955	4,42
84,30	420,42	401,5	402,21	−0,71	18,21	0,955	4,47
90,02	525,10	502,3	502,36	−0,06	22,74	0,956	4,32
94,88	630,46	603,3	603,15	+0,15	27,31	0,956	4,28
					berechnet	0,956	4,30

8) 20,040 KCl.

14,18	12,08	11,15	10,99	+0,16	1,09	0,923	3,84
25,59	24,50	22,15	22,28	−0,13	2,22	0,904	4,78
29,69	31,12	28,4	28,31	+0,09	2,81	0,912	4,36
33,69	39,02	35,8	35,50	+0,30	3,52	0,917	4,11
40,46	56,39	51,3	51,31	−0,01	5,08	0,909	4,50
44,26	68,81	62,5	62,60	−0,10	6,21	0,908	4,57
49,67	90,51	83,1	82,35	+0,75	8,16	0,918	4,08
52,98	106,50	96,9	96,89	+0,01	9,61	0,908	4,49
60,93	155,11	140,7	141,11	−0,41	14,00	0,907	4,63
64,10	179,19	163,9	163,05	+0,85	16,14	0,914	4,25
68,92	221,89	201,05	201,87	−0,82	20,02	0,906	4,68
77,18	315,12	287,5	256,68	+0,82	29,44	0,912	4,37
80,05	354,69	323,5	322,69	+0,81	32,00	0,912	4,38
85,35	438,19	399,3	398,65	+0,65	39,54	0,911	4,42
90,09	526,50	478,7	478,99	−0,29	47,51	0,909	4,53
94,74	627,19	570,1	570,60	−0,50	56,59	0,909	4,54
					berechnet	0,909	4,50

9) 30,009 KCl.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
15,50	13,15	11,65	11,40	+0,25	1,75	0,884	3,85
19,30	16,72	14,75	14,49	+0,26	2,23	0,882	3,92
24,95	23,58	20,5	20,44	+0,06	3,14	0,869	4,35
30,36	32,33	28,15	28,03	+0,12	4,30	0,870	4,30
34,58	41,00	35,75	35,54	+0,21	6,21	0,872	4,26
39,88	54,69	47,45	47,40	+0,05	7,29	0,867	4,41
45,57	73,61	63,8	63,81	−0,01	9,80	0,866	4,44
51,17	96,80	84,4	83,91	+0,49	12,89	0,871	4,26
55,26	118,88	103,0	103,05	−0,05	15,83	0,866	4,45
60,00	148,59	128,9	128,80	+0,10	19,79	0,867	4,41
65,74	192,85	167,3	167,17	+0,13	25,68	0,867	4,41
70,30	235,60	204,2	204,23	−0,03	31,37	0,866	4,44
76,68	308,73	268,15	267,62	+0,58	41,11	0,868	4,38
80,68	363,73	315,0	315,30	−0,30	48,43	0,866	4,46
85,08	433,56	376,1	375,83	+0,27	57,73	0,867	4,41
90,94	543,82	471,5	471,41	+0,11	72,41	0,867	4,43
95,00	633,29	548,1	548,95	−0,85	84,34	0,865	4,48
					berechnet	0,866	4,43

10) 9,976 $NaNO_3$.

19,40	16,82	16,1	16,10	±0,00	0,72	0,957	4,29
24,40	22,82	21,75	21,83	−0,08	0,99	0,953	4,70
30,31	32,24	31,0	30,85	+0,15	1,39	0,961	3,85
36,20	44,82	42,95	42,86	+0,09	1,96	0,958	4,18
40,72	57,18	54,55	54,71	−0,16	2,47	0,954	4,61
45,70	74,10	70,5	70,91	−0,41	3,19	0,951	4,87
50,74	95,44	91,0	91,32	−0,32	4,12	0,953	4,66
55,74	121,63	116,45	116,38	+0,07	5,25	0,957	4,26
60,61	152,83	145,9	146,24	−0,34	6,59	0,954	4,54
65,21	188,34	180,05	180,21	−0,16	8,23	0,956	4,41
69,69	229,45	219,55	219,54	+0,01	9,91	0,956	4,32
76,19	302,50	289,45	289,44	+0,01	13,06	0,956	4,32
80,21	356,87	341,35	341,46	−0,11	15,41	0,956	4,36
					berechnet	0,956	4,32

11) 9,978 $NaNO_3$.

15,84	13,44	13,0	12,88	+0,12	0,56	0,967	3,28
20,38	17,88	17,15	17,13	+0,02	0,75	0,959	4,09
27,76	27,82	26,75	26,66	+0,09	1,16	0,961	3,85
30,60	32,78	31,25	31,41	−0,16	1,37	0,953	4,67
34,78	41,46	39,6	39,72	−0,12	1,74	0,955	4,48
41,33	59,05	56,55	56,58	−0,03	2,47	0,957	4,24
46,19	75,97	72,6	72,79	−0,19	3,18	0,955	4,44
51,37	98,44	94,15	94,33	−0,18	4,11	0,956	4,36
69,60	228,55	218,65	218,95	−0,30	9,60	0,956	4,34
77,07	313,76	300,25	300,63	−0,38	13,13	0,956	4,31
84,55	424,59	406,95	406,83	+0,12	17,76	0,958	4,16
90,41	532,96	512,4	510,66	+1,74	22,36	0,961	3,86
95,66	648,91	622,1	621,76	+0,34	27,15	0,958	4,14
					berechnet	0,958	4,19

12) 19,680 $NaNO_3$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ
22,22	20,01	18,4	18,54	−0,14	1,47	0,919	4,08
25,70	24,65	22,75	22,84	−0,09	1,81	0,922	3,91
30,50	32,59	30,25	30,20	+0,05	2,39	0,928	3,64
35,10	42,20	39,2	39,09	+0,11	3,11	0,928	3,61
40,60	56,82	52,65	52,76	−0,37	4,06	0,924	3,72
46,38	76,71	70,1	71,07	−0,37	5,64	0,921	3,98
49,95	91,78	85,0	85,03	−0,03	6,75	0,926	3,75
55,25	119,09	110,0	110,08	−0,08	9,01	0,924	3,88
59,68	146,39	135,8	135,63	+0,17	10,76	0,927	3,67
65,70	192,51	178,15	178,35	−0,20	14,16	0,925	3,79
69,40	226,57	209,55	209,91	−0,36	16,66	0,924	3,81
74,79	285,29	264,25	264,32	−0,07	20,97	0,926	3,74
80,10	355,27	329,0	329,15	−0,15	26,12	0,926	3,75
85,47	440,26	407,75	407,89	−0,14	32,37	0,926	3,75
90,23	529,31	491,2	490,39	+0,81	38,92	0,928	3,65
95,24	638,92	592,9	591,94	+0,96	46,98	0,928	3,65
					berechnet	0,926	3,73

13) 41,75 $NaNO_3$.

20,50	18,01	15,5	15,38	+0,12	2,63	0,860	3,33
25,26	24,02	20,55	20,51	+0,04	3,51	0,855	3,46
30,00	31,67	27,0	27,05	−0,05	4,62	0,852	3,53
34,29	40,35	34,65	34,46	+0,19	5,89	0,858	3,38
35,32	42,71	36,65	36,48	+0,17	6,23	0,858	3,39
40,34	56,04	47,9	47,86	+0,04	8,18	0,854	3,47
45,48	73,10	62,2	62,57	−0,37	10,53	0,851	3,56
49,63	90,33	77,15	77,15	0,00	13,18	0,853	3,49
55,60	120,82	103,2	103,18	+0,02	17,64	0,854	3,49
59,91	147,96	126,5	126,35	+0,15	21,61	0,854	3,47
64,40	181,62	155,0	155,10	−0,10	26,51	0,853	3,51
69,81	230,65	196,6	196,97	−0,37	33,68	0,852	3,53
77,29	316,62	271,2	270,39	+0,83	46,23	0,856	3,43
80,79	365,35	312,0	312,0	0,00	53,35	0,853	3,49
85,30	437,34	373,4	373,46	−0,06	63,88	0,853	3,50
90,86	542,17	463,4	462,98	+0,42	79,19	0,854	3,48
95,03	633,97	542,6	541,38	+1,22	92,59	0,855	3,45
					berechnet	0,853	3,49

14) 60,099 $NaNO_3$.

19,58	17,01	13,6	13,63	−0,03	3,38	0,799	3,33
25,74	24,71	19,65	19,80	−0,15	4,91	0,795	3,40
31,29	34,09	27,2	27,31	−0,11	6,78	0,797	3,36
35,58	43,33	35,1	34,72	+0,38	8,61	0,810	3,16
40,41	56,25	45,3	45,07	+0,23	11,18	0,805	3,23
45,93	74,97	60,1	60,08	+0,02	14,89	0,801	3,30
49,88	91,46	73,3	73,29	+0,01	18,17	0,801	3,30
54,72	115,84	92,9	92,82	+0,08	23,02	0,802	3,29

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
59,47	144,80	116,2	116,04	+0,16	28,76	0,802	3,28
65,08	187,25	149,6	150,01	−0,41	37,24	0,798	3,34
71,11	243,97	195,6	195,50	+0,10	48,47	0,801	3,29
75,51	294,09	235,65	235,61	+0,04	58,48	0,801	3,30
80,40	359,63	287,3	288,17	−0,87	71,46	0,798	3,34
85,68	443,65	354,9	355,50	−0,60	88,15	0,800	3,32
90,51	535,00	427,5	428,69	−1,19	106,31	0,799	3,34
95,36	641,76	511,7	514,24	−2,54	127,52	0,797	3,37
					berechnet	0,801	3,30

15) 79,872 $NaNO_3$.

15,61	13,25	9,9	9,94	−0,04	3,31	0,747	3,16
20,23	17,71	13,4	13,30	+0,10	4,41	0,756	3,04
25,78	24,77	18,8	18,60	+0,20	6,17	0,759	3,01
31,73	34,95	26,5	26,24	+0,26	8,71	0,758	3,02
32,30	36,10	27,6	27,10	+0,50	9,00	0,764	2,94
40,93	57,82	43,9	43,40	+0,50	14,42	0,759	3,01
45,83	74,59	56,55	56,00	+0,55	18,59	0,758	3,02
51,63	99,61	75,5	74,78	+0,77	24,83	0,758	3,02
55,31	119,16	88,9	89,45	−0,55	29,71	0,746	3,17
60,52	152,20	114,4	114,25	+0,15	37,80	0,751	3,10
66,78	201,97	152,65	151,61	+1,04	50,36	0,756	3,04
71,52	248,32	186,25	186,40	−0,15	61,92	0,750	3,13
76,13	301,75	225,9	226,51	−0,61	75,24	0,748	3,14
80,72	364,25	272,1	273,42	−1,32	90,83	0,747	3,16
85,54	441,48	331,25	331,40	−0,15	110,08	0,750	3,12
90,18	528,32	395,8	396,58	−0,78	131,74	0,749	3,14
93,87	607,22	455,5	455,81	−0,31	151,41	0,750	3,12
					berechnet	0,750	3,12

16) 5,029 KNO_3.

15,14	13,13	12,75	12,92	−0,17	0,21	0,969	Die Berechnung von μ hat hier keinen Werth, da die v von der gleichen Grössenordnung sind, wie die d, die einzelnen μ also zu viel voneinander differiren.
20,05	17,51	17,6	17,23	+0,37	0,28	—	
24,55	23,01	22,75	22,64	+0,11	0,37	0,988	
31,54	35,58	34,40	34,02	+0,38	0,56	0,994	
34,20	40,15	39,7	39,49	+0,21	0,66	0,988	
41,11	58,37	57,75	57,42	+0,33	0,95	0,990	
44,61	70,06	69,2	68,93	+0,27	1,13	0,987	
50,39	93,81	92,0	92,28	−0,28	1,53	0,980	
55,18	118,45	116,8	116,50	+0,30	1,90	0,986	
60,92	155,03	153,7	152,52	+1,18	2,51	0,991	
63,68	175,82	174,3	172,99	+1,31	2,83	0,991	
71,20	244,92	240,9	240,94	−0,04	3,98	0,983	
76,22	302,88	298,4	297,96	+0,44	4,92	0,985	
79,55	347,41	341,6	341,77	−0,17	5,64	0,983	
85,70	427,12	420,1	420,18	−0,08	6,94	0,983	
91,85	562,88	554,6	553,74	+0,86	9,14	0,985	
95,16	637,03	625,4	626,68	−1,28	10,35	0,981	
					berechnet	0,983	3,22

17) 10,036 KNO_3.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
15,05	12,78	12,45	12,39	+0,06	0,39	0,974	2,57
19,59	17,02	16,9	16,50	+0,39	0,51	—	—
25,30	24,08	23,95	23,35	+0,60	0,73	—	—
29,10	30,08	29,65	29,16	+0,49	0,92	—	—
36,29	45,05	43,55	43,67	−0,12	1,38	0,966	3,31
40,85	57,42	55,9	55,68	+0,22	1,74	0,973	2,63
45,35	72,78	71,1	70,57	+0,53	2,21	0,976	2,30
50,25	93,16	90,7	90,33	+0,37	2,83	0,973	2,63
55,05	117,69	114,4	114,11	+0,29	3,58	0,972	2,78
59,91	147,97	143,7	143,47	+0,33	4,50	0,971	2,87
65,45	190,47	184,2	184,68	−0,48	5,79	0,967	3,28
69,88	229,27	223,9	222,31	+1,61	6,96	0,976	2,33
77,85	324,03	313,7	314,18	−0,48	9,85	0,968	3,17
79,42	345,58	335,0	335,07	−0,07	10,51	0,969	3,05
85,83	446,52	432,7	432,95	−0,25	13,57	0,969	3,08
90,47	534,79	516,7	518,54	−1,84	16,25	0,966	3,37
95,49	644,85	625,4	625,26	+0,14	19,59	0,969	3,00
					berechnet	0,969	3,08

18) 14,885 KNO_3.

19,11	16,52	15,7	15,80	−0,10	0,72	0,951	3,25
25,67	24,61	23,35	23,54	−0,19	1,07	0,948	3,43
29,77	31,26	29,65	29,90	−0,25	1,36	0,948	3,45
35,74	43,71	41,65	41,81	−0,16	1,90	0,952	3,16
39,99	55,01	52,6	52,62	−0,02	2,39	0,956	2,94
45,44	73,13	69,35	69,95	−0,60	3,18	0,948	3,47
51,00	96,67	92,3	92,47	−0,17	4,20	0,954	3,03
56,38	125,39	119,85	119,94	−0,09	5,45	0,955	2,96
61,14	156,61	149,6	149,80	−0,20	6,81	0,954	3,02
66,80	202,15	192,9	193,37	−0,47	8,78	0,954	3,07
70,27	235,29	224,45	225,07	−0,62	10,22	0,953	3,09
75,57	297,00	283,65	284,10	−1,10	12,90	0,955	3,02
80,25	357,88	342,4	342,33	+0,07	15,55	0,956	2,90
85,42	439,04	421,75	419,97	+1,78	19,07	0,960	2,64
90,05	525,69	503,4	502,86	+0,54	22,83	0,957	2,84
94,18	614,27	587,9	587,59	+0,31	26,68	0,957	2,88
					berechnet	0,956	2,91

19) 20,071 KNO_3.

12,20	10,61	10,0	10,02	−0,02	0,59	0,942	2,86
20,87	18,42	17,65	17,40	+0,25	1,02	0,958	2,08
25,86	24,89	23,7	23,50	+0,20	1,39	0,952	2,38
29,65	31,05	29,6	29,30	+0,30	1,75	0,953	2,32
34,88	41,69	39,8	39,35	+0,45	2,34	0,954	2,25
39,87	54,66	51,8	51,60	+0,20	3,06	0,948	2,61
45,18	72,15	68,2	68,10	+0,10	4,05	0,945	2,72
49,70	90,65	85,9	85,56	+0,34	5,09	0,947	2,61
54,74	115,95	110,1	109,45	+0,65	6,50	0,949	2,51

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
59,56	145,58	137,3	137,41	−0,11	8,17	0,943	2,83
65,81	193,46	183,7	182,59	+1,11	10,87	0,949	2,51
70,25	235,09	222,15	221,88	+0,27	13,21	0,945	2,74
73,86	274,33	259,1	258,93	+0,17	14,40	0,944	2,76
81,27	372,50	351,9	351,58	+0,32	20,92	0,944	2,75
85,60	442,51	417,1	417,65	−0,55	24,86	0,942	2,86
89,33	511,41	481,75	482,66	−0,91	28,75	0,942	2,88
95,73	650,66	613,6	614,12	−0,48	36,54	0,943	2,83
					berechnet	0,943	2,79

20) 25,011 KNO_3.

17,71	15,14	14,3	14,12	+0,18	1,02	0,944	2,21
25,43	24,27	22,9	22,63	+0,27	1,64	0,943	2,25
31,34	34,19	31,8	31,89	−0,09	2,30	0,930	2,79
35,10	42,20	39,3	39,36	−0,06	2,84	0,931	2,74
40,35	56,07	52,65	52,30	+0,35	3,77	0,938	2,43
45,93	74,97	70,1	69,93	+0,07	5,04	0,935	2,59
48,50	85,38	80,4	79,64	+0,76	5,74	0,941	2,32
55,20	118,54	111,2	110,57	+0,63	7,97	0,938	2,47
59,80	147,22	137,9	137,31	+0,59	9,91	0,936	2,53
64,47	182,20	170,0	169,94	+0,06	12,26	0,933	2,67
69,94	231,95	216,5	216,35	+0,15	15,60	0,933	2,66
76,20	302,63	282,8	282,27	+0,53	20,36	0,934	2,62
79,52	346,99	323,15	323,66	−0,51	23,33	0,931	2,74
85,97	448,98	419,0	418,79	+0,21	30,19	0,933	2,67
91,05	546,09	509,5	509,36	+0,14	36,73	0,933	2,67
95,36	641,76	597,4	598,60	−1,20	43,16	0,930	2,76
					berechnet	0,932	2,68

21) 5,008 K_2SO_4.

18,82	16,23	15,9	15,97	−0,07	0,26	—	—
24,63	23,13	23,0	22,77	+0,23	0,36	—	—
30,41	32,43	32,1	31,91	+0,19	0,52	—	—
34,90	41,73	41,3	41,06	+0,24	0,67	—	—
39,19	52,70	51,7	51,86	−0,16	0,84	0,981	3,78
45,63	73,91	72,9	72,65	+0,25	1,26	0,986	2,72
49,48	89,66	88,0	88,22	−0,22	1,44	0,981	3,69
54,28	113,41	111,5	111,49	+0,01	1,92	0,983	3,36
59,10	142,50	140,2	140,22	−0,02	2,28	0,983	3,22
65,18	188,09	184,6	185,07	−0,47	3,02	0,981	3,70
70,45	237,13	233,25	233,33	−0,08	3,88	0,983	3,26
75,23	290,61	285,5	285,95	−0,40	4,66	0,982	3,51
80,85	366,24	360,3	360,36	−0,06	5,68	0,983	3,23
85,38	438,71	431,5	431,67	−0,17	7,04	0,983	3,28
90,80	541,72	533,4	533,03	+0,37	8,69	0,984	3,07
95,72	650,34	640,9	639,91	+0,99	10,43	0,985	2,90
					berechnet	0,983	3,20

22) 10,021 K_2SO_4.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ
19,94	17,40	16,8	16,96	−0,16	0,44	0,965	3,44
25,85	24,88	24,4	24,25	+0,15	0,63	0,980	1,92
29,56	30,88	30,2	30,11	+0,09	0,77	0,977	2,19
34,50	40,82	39,7	39,79	−0,09	1,03	0,972	2,73
39,58	53,82	52,4	52,46	−0,06	1,36	0,973	2,63
45,03	71,60	69,8	69,79	+0,01	1,81	0,974	2,50
49,11	88,02	86,0	85,80	+0,20	2,22	0,977	2,29
55,30	119,10	116,5	116,09	+0,41	3,01	0,978	2,17
61,47	159,00	154,9	154,98	−0,08	4,02	0,974	2,57
63,45	174,00	169,8	169,60	+0,20	4,40	0,975	2,40
64,79	184,83	180,0	180,16	−0,16	4,67	0,973	2,60
68,52	218,04	212,2	212,53	−0,33	5,51	0,973	2,67
74,20	278,30	272,4	271,26	+1,14	7,04	0,978	2,11
81,58	377,18	366,6	367,64	−1,04	9,54	0,971	2,79
85,40	439,51	428,0	428,34	−0,34	11,17	0,973	2,61
90,40	532,76	518,95	519,28	−0,33	13,48	0,974	2,58
95,80	652,27	636,6	635,77	+0,83	16,50	0,975	2,41
					berechnet	0,974	2,52

23) 12,555 $CaCl_2$. 28,218 $CaCl_2 + 6H_2O$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ	μ'
19,64	17,09	16,0	15,92	+0,08	1,17	0,936	5,08	2,26
24,19	22,54	21,0	21,00	0,00	1,54	0,931	5,44	2,42
39,79	33,14	31,0	30,88	+0,12	2,26	0,935	5,14	2,28
34,74	41,36	38,5	38,54	−0,04	2,82	0,930	5,50	2,45
40,85	57,58	53,5	53,65	−0,15	3,93	0,929	5,64	2,51
45,19	72,18	67,2	67,26	−0,06	4,92	0,931	5,49	2,44
50,04	92,19	85,9	85,91	−0,01	6,28	0,931	5,43	2,41
54,36	113,85	105,8	106,09	−0,29	7,76	0,929	5,63	2,50
61,38	158,34	146,8	147,54	−0,74	10,80	0,927	5,80	2,58
66,08	195,80	182,3	182,44	−0,14	13,36	0,931	5,49	2,44
69,89	231,45	214,55	215,67	−1,12	16,90	0,926	5,95	2,58
75,44	293,18	273,25	273,19	+0,06	19,99	0,932	5,41	2,40
80,54	361,67	337,6	337,02	+0,58	24,65	0,933	5,30	2,36
85,23	436,13	407,3	406,39	+0,91	29,74	0,933	5,26	2,34
90,30	530,73	495,8	494,56	+1,24	36,17	0,934	5,24	2,24
96,94	679,15	633,35	632,86	+0,49	46,29	0,932	5,37	2,39
					berechnet	0,931	5,44	2,42

24) 15,104 $CaCl_2$. 34,934 $CaCl_2 + 6H_2O$.

20,26	17,74	16,15	16,26	−0,11	1,48	0,910	5,93	2,55
24,55	23,03	21,25	21,11	+0,14	1,92	0,922	5,11	2,21
31,19	33,90	30,9	31,07	−0,17	2,83	0,911	5,85	2,53
34,81	41,53	37,8	38,06	−0,26	3,47	0,910	5,94	2,57
39,44	53,42	49,05	48,97	+0,08	4,45	0,918	5,41	2,34

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ	μ'
44,14	68,39	62,55	62,69	−0,14	5,70	0,914	5,65	2,44
51,56	99,37	90,85	91,10	−0,25	8,27	0,914	5,67	2,45
56,80	127,91	117,2	117,26	−0,06	10,65	0,916	5,54	2,39
61,19	156,97	143,5	143,90	−0,40	13,07	0,914	5,68	2,45
65,38	189,78	173,45	173,98	−0,53	15,80	0,914	5,69	2,46
72,00	253,47	232,2	232,37	−0,17	21,10	0,916	5,55	2,40
75,86	298,37	274,0	273,53	+0,47	24,84	0,918	5,40	2,33
80,57	362,11	332,3	331,96	+0,34	30,15	0,917	5,45	2,35
85,69	444,08	409,6	407,10	+2,50	36,98	0,922	5,14	2,22
90,42	533,16	491,0	488,77	+2,23	44,39	0,920	5,23	2,26
93,50	598,89	551,6	549,03	+2,57	49,86	0,921	5,22	2,26
					berechnet	0,916	5,51	2,38

25) 19,752 $CaCl_2$. 48,241 $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

19,62	17,05	15,0	15,01	−0,01	2,04	0,879	6,08	2,49
24,27	22,64	19,95	19,97	−0,02	2,67	0,881	6,01	2,46
29,48	30,73	26,95	27,10	−0,15	3,63	0,876	6,24	2,55
35,05	42,08	36,8	37,11	−0,31	4,97	0,874	6,35	2,60
39,85	54,60	47,85	48,15	−0,30	6,45	0,876	6,25	2,56
44,35	69,13	60,65	60,97	−0,32	8,16	0,877	6,20	2,54
50,56	94,60	83,1	83,43	−0,33	11,17	0,878	6,15	2,52
55,62	120,94	106,45	106,65	−0,20	14,29	0,880	6,06	2,48
60,02	148,56	131,05	131,04	+0,01	17,52	0,882	5,96	2,44
64,79	184,83	162,4	163,01	−0.61	21,82	0,878	6,28	2,51
71,52	248,31	219,1	219,01	+0,09	29,30	0,882	5,95	2,43
76,30	303,89	267,8	268,03	−0,23	35,86	0,881	6,01	2,46
79,78	350,69	309,45	309,29	+0.16	41,40	0,882	5,95	2,43
85,44	439,74	387,9	387,84	+0,06	51,90	0,882	5,96	2,44
90,30	530,73	469,15	468,09	+1,06	62,64	0,884	5,87	2,40
95,21	638,21	563,7	562,88	+0,82	75,33	0,883	5,91	2,42
					berechnet	0,882	5,97	2,44

26) 19,990 $CaCl_2$. 48,963 $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

17,54	14,97	13,45	13,22	+0,23	1,75	0,898	5,07	2,07
23,60	21,75	19,35	19,20	+0,15	2,55	0,889	5,52	2,25
29,28	30,39	26,90	26,81	+0,09	3,58	0,885	5,74	2,34
35,24	42,54	37,55	37,55	0,00	4,99	0,882	5,85	2,39
39,45	53,44	47,10	47,18	−0,08	6,26	0,881	5,93	2,42
44,20	68,60	60,35	60,58	−0,21	8,02	0,879	6,07	2,45
50,17	92,79	81,6	81,92	−0,32	10,87	0,879	6,03	2,46
54,98	118,18	103,85	104,33	−0,48	13,85	0,878	6,06	2,47
59,55	145,51	127,3	128,47	−1,17	17,04	0,874	6,26	2,56
64,38	181,45	159,1	160,20	−1,10	21,25	0,876	6,16	2,51
72,12	255,33	224,95	225,42	−0,47	29,91	0,881	5,95	2,43
74,22	278,53	245,8	245,91	−0,11	32,62	0,882	5,87	2,40
80,95	367,72	324,2	324,65	−0,45	43,07	0,881	5,92	2,41
86,49	458,20	405,0	404,53	+0,47	53,67	0,883	5,80	2,37
90,08	526,30	466,2	464,66	+1,54	61,64	0,885	5,71	2,33
93,62	601,57	533,0	531,11	+1,89	70,46	0,886	5,70	2,32
					berechnet	0,882	5,85	2,39

27) 20,211 $CaCl_2$. 49,637 $CaCl_2 + 6H_2O$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ	μ'
20,71	18,24	16,0	16,01	−0,01	2,23	0,877	6,07	2,47
24,98	23,62	20,75	20,73	+0,02	2,89	0,878	6,01	2,44
29,98	31,64	27,7	27,76	−0,06	3,88	0,875	6,16	2,50
35,33	42,74	37,4	37,50	−0,10	5,24	0,875	6,18	2,52
39,42	53,36	46,6	46,82	−0,22	6,54	0,873	6,26	2,55
45,18	72,15	63,1	63,31	−0,21	8,84	0,874	6,20	2,52
50,18	92,70	81,3	81,35	−0,05	11,35	0,877	6,08	2,47
54,26	113,31	99,5	99,43	+0,07	13,88	0,878	6,03	2,45
59,68	146,39	128,5	128,46	+0,04	17,93	0,877	6,04	2,46
65,50	190,80	167,9	167,43	−0,47	23,37	0,874	6,19	2,52
69,97	232,25	203,2	203,82	−0,62	28,43	0,875	6,16	2,50
75,64	295,64	259,6	259,44	+0,16	36,20	0,878	6,03	2,45
80,56	361,97	318,6	317,64	+0,96	44,33	0,880	5,92	2,41
85,35	438,19	386,3	384,53	+1,77	53,66	0,881	5,85	2,38
90,64	537,65	473,0	471,82	+1,18	65,83	0,879	5,94	2,42
95,48	644,62	567,0	565,68	+1,32	78,94	0,879	5,95	2,42
					berechnet	0,877	6,06	2,46

28) 14,865 $ZnSO_4$. 29,988 $ZnSO_4 + 7H_2O$.

20,27	17,75	17,3	17,34	−0,04	0,41	0,974	1,70	0,45
25,44	24,28	23,7	23,72	−0,02	0,56	0,976	1,60	0,79
30,55	32,69	32,0	31,93	+0,07	0,76	0,979	1,34	0,70
35,00	41,96	40,95	40,99	−0,04	0,97	0,975	1,62	0,80
39,67	54,08	52,7	52,82	−0,12	1,26	0,974	1,64	0,85
45,31	72,63	70,9	70,95	−0,05	1,68	0,976	1,60	0,79
51,66	99,86	97,55	97,54	+0,01	2,32	0,976	1,55	0,77
55,46	119,96	117,3	117,18	+0,12	2,78	0,977	1,49	0,73
61,05	155,96	152,3	152,35	−0,05	3,61	0,976	1,58	0,78
65,06	187,06	182,6	182,74	−0,14	4,34	0,976	1,60	0,79
70,91	241,88	235,55	236,28	−0,73	5,60	0,973	1,76	0,87
76,12	301,62	294,5	294,63	−0,13	6,99	0,976	1,58	0,78
80,45	361,09	353,0	352,71	+0,29	8,38	0,977	1,50	0,74
85,45	439,92	430,4	429,72	+0,68	10,20	0,978	1,45	0,72
90,59	536,63	524,8	524,18	+0,62	12,45	0,978	1,48	0,73
95,22	640,34	625,3	625,50	−0,20	14,84	0,976	1,58	0,78
					berechnet	0,976	1,49	0,77

29) 26,654 $ZnSO_4$. 60,036 $ZnSO_4 + 7H_2O$.

19,79	17,24	16,5	16,53	−0,03	0,71	0,957	1,61	0,71
25,58	24,48	23,5	23,48	+0,02	1,00	0,960	1,50	0,66
30,62	32,82	31,5	31,48	+0,02	1,34	0,959	1,50	0,67
35,44	42,99	41,1	41,24	−0,14	1,75	0,956	1,64	0,73
39,98	54,98	52,6	52,74	−0,14	2,24	0,957	1,62	0,72
45,46	73,66	70,15	70,66	−0,51	3,00	0,952	1,78	0,79
50,13	92,62	89,0	88,84	+0,16	3,78	0,960	1,46	0,65
50,71	95,30	91,5	91,41	+0,09	3,89	0,960	1,49	0,66
54,70	115,73	110,95	111,01	−0,06	4,72	0,958	1,55	0,68

t	P	p beob.	p ber.	d	$v=P-p$	$\lambda=\frac{p}{P}$	μ	μ'
59,98	148,45	142,9	142,40	+0,50	6,05	0,962	1,40	0,60
65,83	193,63	185,3	185,73	−0,43	7,90	0,957	1,61	0,71
69,24	225,01	215,3	215,83	−0,53	9,18	0,956	1,61	0,71
76,08	300,88	289,65	288,60	+1,05	12,26	0,962	1,39	0,62
80,66	363,43	350,5	348,62	+1,88	14,81	0,964	1,33	0,59
					berechnet	0,959	1,53	0,68

30) 26,610 $ZnSO_4$. 59,915 $ZnSO_4 + 7H_2O$.

20,24	17,83	16,95	17,20	−0,25	0,63	0,950	1,85	0,82
25,88	24,92	23,8	24,04	−0,24	0,88	9,955	1,57	0,75
31,84	35,17	33,95	33,93	+0,02	1,24	0,965	1,30	0,57
35,04	42,06	40,65	40,57	+0,08	1,49	0,966	1,26	0,55
39,45	53,44	51,5	51,55	−0,05	1,89	0,963	1,28	0,60
43,97	67,79	65,35	65,39	−0,04	2,40	0,964	1,35	0,60
50,22	92,96	89,7	89,67	+0,03	3,29	0,964	1,31	0,58
54,58	115,06	111,1	111,0	+0,10	4,06	0,965	1,29	0,57
59,41	144,57	139,3	139,46	−0,16	5,11	0,963	1,37	0,60
63,81	176,86	170,2	170,60	−0,40	6,26	0,962	1,41	0,62
70,33	235,90	226,4	227,55	−1,15	8,35	0,959	1,51	0,67
75,94	299,37	288,4	288,77	−0,37	10,60	0,953	1,37	0,61
80,48	360,35	348,45	347,60	+0,85	12,75	0,967	1,24	0,55
87,73	444,78	430,6	429,04	+1,56	15,7	0,968	1,19	0,53
90,16*	—	512,3 *	509,22*	+3,08*	—	—	—	—
95,83*	—	634,25*	629,88*	+4,32*	—	—	—	—
					berechnet	0,964	1,33	0,59

31) 6,156 $CuSO_4$. 9,998 $CuSO_4 + 5H_2O$.

20,33	17,83	17,65	17,63	+0,02	0,20	0,990	1,55	0,95
25,38	24,19	23,9	23,93	−0,03	0,26	0,988	1,94	1,19
30,56	32,71	32,2	32,35	−0,15	0,36	0,984	2,51	1,56
31,06	33,65	33,3	33,29	+0,01	0,36	0,989	1,69	1,04
34,69	41,25	40,6	40,80	−0,20	0,45	0,984	2,56	1,57
35,98	44,06	43,8	43,58	+0,21	0,48	0,994	0,95	0,55
40,71	57,16	56,2	56,52	−0,32	0,64	0,983	2,72	1,67
45,75	74,28	73,25	73,47	−0,22	0,81	0,986	2,52	1,38
50,40	93,85	93,0	92,83	+0,17	1,02	0,990	1,47	0,90
54,69	115,66	114,4	114,41	−0,01	1,25	0,989	1,81	1,09
61,17	156,83	154,85	155,11	−0,26	1,72	0,987	2,05	1,26
64,64	183,57	181,95	181,58	+0,37	1,99	0,991	1,46	0,88
70,68	239,50	236,3	236,89	−0,59	2,61	0,986	2,17	1,33
75,90	298,87	296,2	295,60	+0,60	3,27	0,991	1,32	0,89
80,10	355,28	351,6	351,39	+0,21	3,89	0,989	1,68	1,03
84,66	426,44	420,8	421,79	−0,99	4,65	0,986	2,14	1,32
89,93	523,29	517,8	517,56	+0,24	5,73	0,989	1,70	1,04
95,07	634,91	628,3	627,97	+0,33	6,94	0,989	1,69	1,04
					berechnet	0,989	1,71	1,09

32) 11,916 $CuSO_4$. 19,990 $CuSO_4 + 5H_2O$.

t	P	p beob.	p ber.	d	$v = P - p$	$\lambda = \frac{p}{P}$	μ	μ'
20,26	17,74	17,4	17,43	−0,03	0,31	0,980	1,60	0,95
24,55	23,02	22,6	22,63	−0,03	0,30	0,981	1,53	0,91
31,22	33,96	33,55	33,37	+0,18	0,59	0,987	1,01	0,60
34,96	41,87	41,0	41,14	−0,14	0,73	0,979	1,74	1,03
40,31	55,95	55,1	54,98	+0,12	0,97	0,985	1,21	0,72
44,36	69,17	67,6	67,96	−0,36	1,21	0,977	1,90	1,13
51,07	97,00	95,55	95,32	+0,23	1,68	0,985	1,25	0,74
54,05	112,17	110,05	110,21	−0,16	1,96	0,981	1,58	0,94
60,90	154,89	152,6	152,19	+0,41	2,70	0,985	1,24	0,73
64,55	182,85	179,25	179,67	−0,42	3,18	0,980	1,65	0,98
70,05	233,07	229,4	229,01	+0,39	4,06	0,984	1,32	0,78
75,64	295,64	290,7	290,50	+0,20	5,14	0,983	1,40	0,83
80,03	354,26	347,7	348,09	−0,39	6,17	0,981	1,55	0,92
85,58	442,17	435,75	434,48	+1,22	7,69	0,985	1,21	0,72
94,98	632,80	621,0	621,79	−0,79	11,01	0,981	1,56	0,93
					berechnet	0,982	1,46	0,87

33) 16,778 $CuSO_4$. 28,922 $CuSO_4 + 5H_2O$.

19,64	17,07	16,6	16,68	−0,08	0,39	0,972	1,64	0,95
26,28	25,51	24,9	24,92	−0,02	0,59	0,976	1,42	0,82
30,02	31,71	31,05	30,97	+0,08	0,74	0,979	1,24	0,72
35,47	43,07	41,95	42,07	−0,12	1,00	0,974	1,55	0,89
39,92	54,80	53,35	53,53	−0,18	1,27	0,973	1,57	0,91
44,81	70,79	69,0	69,14	−0,14	1,65	0,974	1,50	0,87
49,82	91,19	88,95	89,07	−0,12	2,12	0,975	1,46	0,84
55,72	121,52	118,5	118,68	−0,18	2,84	0,975	1,48	0,85
60,45	151,71	148,2	148,17	+0,03	3,54	0,976	1,37	0,80
65,04	189,91	182,1	182,57	−0,47	4,44	0,974	1,53	0,89
69,81	230,65	224,95	225,27	−0,32	5,38	0,975	1,47	0,85
75,91	299,00	292,1	292,03	+0,07	6,97	0,976	1,37	0,80
79,52	346,99	338,6	338,90	−0,30	8,09	0,975	1,44	0,83
85,78	445,65	436,2	435,27	+0,93	10,38	0,978	1,25	0,72
90,71	5[illegible]9,08	527,5	526,52	+0,98	12,56	0,978	1,28	0,74
95,67	649,15	635,1	634,03	+1,07	15,12	0,978	1,29	0,74
					berechnet	0,976	1,32	8,80

§ 5. Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur.

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur sollte nach v. Babo durch das Gesetz geregelt sein, dass der Quotient aus Dampfspannung über reinem Wasser und Dampfspannung über der Salzlösung von der Temperatur unabhängig ist. In den neueren Arbeiten von Wüllner, Pauchon, Tammann und v. Helmholtz wird das Gesetz bestritten, doch sind, wie in der Einleitung an Beispielen

dargethan wurde, die Art und der Sinn der Abweichung vom Babo'schen Gesetz bei den verschiedenen Beobachtern selbst bei ein und derselben Salzlösung so verschieden, dass man vermuthen könnte, diese Abweichungen blos Beobachtungsfehlern der Untersuchungsmethoden zuzuschreiben. Ich habe es unterlassen, die Grösse der zufälligen Beobachtungsfehler bestimmen zu wollen, wie es Wüllner und Tammann gethan haben, einmal, weil sie sich am sichersten und einfachsten durch Messungen an reinem Wasser bestimmen liessen, dann aber auch deshalb, weil sie keine Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirken können, da sie nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung nach beiden Seiten gleichmässig vertheilt sind.

Von grossem Einflusse hingegen ist das Vorhandensein eines constanten Beobachtungsfehlers, selbst wenn derselbe nur klein ist. Es ist nun bei den Dampfspannungsmessungen eigenthümlich, dass ein solcher constanter Beobachtungsfehler selten fehlt, ohne dass sich irgend eine Ursache für denselben angeben liesse; während bei den verschiedenen Versuchsreihen sein Vorzeichen verschieden sein kann, so behält er sein Vorzeichen während einer Versuchsreihe öfters bei oder wechselt es plötzlich mit steigender Temperatur, was eine noch grössere Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirkt. Ich werde bei der Besprechung dieses constanten Beobachtungsfehlers länger verweilen, denn ich betrachte den Nachweis seines Vorhandenseins als einen Hauptpunkt der vorliegenden Arbeit. Ich glaube, das Vorhandensein eines solchen Fehlers nicht besser darlegen zu können, als an der classischen Arbeit von Regnault[1]) über die Dampftension des reinen Wassers.

Regnault hat hier die einzelnen Versuchsreihen vollständig angegeben und für jede Beobachtungstemperatur die direct beobachtete und die berechnete Dampfspannung zusammengestellt, sowie die Differenz beider. Wäre der fragliche constante Beobachtungsfehler nicht vorhanden, so müssten in den einzelnen Versuchsreihen diese Differenzen abwechselnd positiv und negativ sein. Das ist nun keineswegs der Fall

1) Regnault, Mem. de l'Acad. franç. 21.

In Tab. II, Reihe b (p. 506), sind bei sämmtlichen 23 Beobachtungen diese Differenzen positiv und erreichen eine Grösse von 0,23 mm; in Tab. III, Reihe c (p. 507) sind sie bei sämmtlichen 43 Beobachtungen negativ und steigen bis — 0,33 mm an; Reihe c (p. 508) zeigt bei sämmtlichen 32, Reihe f bei allen 14 Beobachtungen positive Ziffern. In Reihe h weichen alle 22 beobachteten Dampfspannungen um die constante Grösse von 0,16 mm nach derselben Seite von den berechneten ab. Ausser Dampfspannungsmessungen hat Regnault Siedepunktsbestimmungen vorgenommen; hier tritt ein solcher constanter Fehler ebenfalls deutlich hervor. In Tab. IV, Reihe n (p. 525) zeigen alle Beobachtungen bis zu 72° nur positive Abweichungen bis 0,43 mm, von da aber überwiegt die negative Differenz ganz bedeutend. In Reihe o treffen wir bis zu Temperaturen von 87° bei 17 Beobachtungen 14 bis 0,86 mm betragende positive und eine nur 0,02 mm betragende negative; von 84—96° bei allen 23 Beobachtungen bis 1,66 mm betragende, negative und in höheren Temperaturen nur noch 5 positive Differenzen von höchstens 0,25 mm. Dadurch dürfte die Existenz dieses constanten Beobachtungsfehlers aufs schlagendste bewiesen sein. Auch Regnault konnte dies nicht entgehen, er selbst schreibt darüber (p. 580), dass zwar bei jeder Beobachtungsreihe die Curve vollkommen continuirlich ist, aber die Curven verschiedener Reihen, wenn auch nur sehr wenig, voneinander abweichen, sodass kleine constante, unvermeidliche Beobachtungsfehler vorhanden sein müssen. Auch die tägliche Bestimmung der festen Punkte des Thermometers beseitigte dieselben nicht ganz.

Regnault will demnach diese constanten Abweichungen auf die nicht genügend genaue Temperaturbestimmungen mittelst des Thermometers zurückführen. Ich glaube nicht, dass hierin der Grund zu suchen sei, denn bei den Dampfspannungsmessungen Regnault's bei 0°, wo also jede Temperaturbestimmung wegfällt, treffen wir die gleichen Verhältnisse. Während z. B. in Tab. III, Reihe a, b und d die Dampfspannungen bei 0° zwischen 4,65 und 4,69 mm schwanken, liegen sie in Reihe c, h—j—k sämmtlich zwischen 4,50 und 4,59 mm. Der Unterschied ist zu gross, um auf Ka-

thetometerablesung, und zu gross, um auf Temperaturdifferenzen zurückgeführt werden zu können, da in diesen Temperaturen eine Temperaturdifferenz von 0,3° erforderlich ist, um diese Spannungsdifferenz von 0,1 mm zu ergeben. Die Ursache eines constanten Fehlers ist demnach vollständig unbekannt.

Ich möchte aber auf zwei Factoren aufmerksam machen, die einen solchen constanten Fehler verursachen können.

Wüllner und Tammann bedienten sich bei ihren Messungen des Kathetometers, um die Höhen der Quecksilbersäulen, die sich in einem Wasserbade befanden, abzulesen. Ich glaube, dass dies Fehler verursachen kann, selbst wenn die Wände des Wasserreservoirs von Spiegelglas sind. Denn, stehen die Quecksilbersäulen nicht genau parallel den Gefässwänden, so wirkt das dazwischen vorhandene Wasser als Prisma, dessen brechender Winkel für die verschiedenen Quecksilbersäulen verschieden sein kann. Ich konnte mich durch directen Versuch davon überzeugen. Auf einer U-förmigen Röhre waren zwei Marken angebracht, dieselbe vertical fixirt und durch sorgfältige Kathetometerablesungen die Höhendifferenz beider zu 0,25 mm bestimmt. Dann wurde das Rohr mit einer mit Wasser gefüllten Wanne mit Wänden von Spiegelglas umgeben und dem Wasserbad durch dünne unterlegte Papierschichten verschiedene, sehr geringe Neigungen gegeben. Die Höhendifferenz der Marken fand sich dann in den verschiedenen Stellungen zu 0,30, 0,32, 0,24, 0,32, 0,20, 0,18 mm. So ergaben sich durch kathetometrische Ablesung (das Kathetometer gestattet eine Ablesung von 0,02 mm) Differenzen von 0,14 mm an zwei ganz nahe zusammenliegenden Marken, und es ist leicht möglich, dass bei den Versuchsanordnungen Wüllner's und Tammann's, wo mindestens sechs voneinander entfernte Quecksilberkuppen abgelesen waren, diese Differenz noch weit bedeutender war, wobei es auch von Einfluss sein kann, dass das Wasser, wenn ungleich erwärmt, an verschiedenen Stellen verschiedene Brechungsexponenten besitzt. Es scheint demnach gerade die kathetometrische Ablesung einen Fehler bewirken zu können, der um so gefährlicher ist, als er stets in dem-

selben Sinne wirkt. Es schien mir deshalb vortheilhafter, die Quecksilbersäulen mittelst des Fernrohres direct auf der Millimetertheilung der Schenkel *a* und *b* des Apparates abzulesen, was ausserdem noch dadurch von Vortheil ist, dass die Ablesung in einer so kurzen Zeit geschehen kann, während welcher die Temperatur vollkommen constant bleibt.

Eine zweite Ursache, die bei den Messungen an reinem Wasser fortfällt, kann bei den Salzlösungen einen constanten Fehler bewirken. Denken wir uns in einem manometrischen Apparate die Salzlösung mit darüber befindlichem Dampfraum, und es soll die denselben umschliessende Glaswandung an irgend einer Stelle eine etwas niederere Temperatur erlangen, z. B. durch nicht genügendes Functioniren der Rührvorrichtung, so wird sich daselbst sofort reines Wasser niederschlagen. Ich hatte mehrmals Gelegenheit, einen solchen thauartigen Niederschlag sehr schön zu beobachten, besonders in mittleren Temperaturen, als ich die Rührer nur sehr langsam gehen liess. Ist dieser Fall aber einmal eingetreten, so kann das, was gemessen wird, nicht die Dampfspannung über der Salzlösung sein. Es können hierdurch ganz bedeutende Fehler bewirkt werden, und das Vorhandensein einer solchen Fehlerquelle ist oft sehr schwierig zu beobachten. Ich suchte den Fehler dadurch zu vermeiden, dass ich erst sehr kurze Zeit vor der Ablesung den Schenkel *b* evacuirte und den Dämpfen der Salzlösungen in *a* Raum zur Entwickelung bot. Unmittelbar nach der Ablesung wurde in *b* wieder Luft eingelassen. Ist ein solcher constanter Fehler aber vorhanden, so ist augenscheinlich, dass derselbe eine ganz bedeutende Abweichung vom Babo'schen Gesetz bewirken kann, besonders wenn die Resultate der Messung so berechnet werden, wie es Tammann gethan hat.

Tammann bildete den Quotienten:

$$\mu = \frac{(P - p) \,.\, 1000}{P \,.\, \text{Salzgehalt}}$$

und schloss aus dem Wachsen oder Abnehmen desselben mit steigender Temperatur auf ein Abweichen vom Babo'schen Gesetz. Denken wir uns, wir hätten es mit einem constanten Beobachtungsfehler von nur 0,1 mm zu thun, und beobachten

bei einer Temperatur, wo $P - p = 0{,}5$ mm ist, so bewirkt hier der äusserst kleine Fehler schon, dass μ sich bei dieser Messung um 20 Proc. ändert. Mit steigender Temperatur wächst $P-p$, der constante Fehler bleibt in der Regel ungefähr gleich gross, also nimmt der Procentfehler fortwährend ab. So ergibt sich selbst bei einem so kleinen constanten Beobachtungsfehler eine grosse Abweichung vom Babo'schen Gesetze, die noch ganz unverhältnissmässig grösser sein wird, wenn der constante Fehler grösser ist oder endlich gar, was möglich ist, mit steigender Temperatur sein Vorzeichen ändert.

Es war daher mein Bestreben, meine Messungen auf eine solche Art und Weise zu berechnen, dass wir ebenfalls ein Kriterium für die Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes erhalten, dass aber gleichzeitig das eventuelle Vorhandensein und die Grösse eines constanten Beobachtungsfehlers deutlich erkennbar wird. Ich verfuhr auf folgende Weise:

Trägt man die in Millimetern gemessenen Dampfspannungen über Salzlösungen als Function der Temperatur graphisch auf, so erkennt man sofort, dass die so erhaltene Curve vollständig den gleichen Charakter hat, wie die Dampfspannungscurve des reinen Wassers. Es lässt sich demnach vermuthen, dass sich diese Dampfspannungscurve analytisch ebenfalls durch die Interpolationsformel von Magnus ausdrücken lässt, aber mit anderen Constanten. Diese Interpolationsformel lautet, wie schon mehrfach erwähnt:

$$P = a\,10^{\frac{b\,.\,t}{c+t}},$$

und es wären also für jede Salzlösung die Constanten a, b und c nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Wir können dies aber wesentlich vereinfachen, indem wir gleichzeitig noch eine Untersuchung, das Babo'sche Gesetz betreffend, anstellen.

Nehmen wir an, die Dampfspannung über einer Salzlösung sei gegeben durch die Formel:

$$p = a'\,10^{\frac{b\cdot t}{c'+t}},$$

und nehmen wir an, das Babo'sche Gesetz würde gelten, so lässt sich leicht beweisen, dass die Constanten b' und c' für sämmtliche Salzlösungen dieselben Werthe, und zwar die gleichen Werthe b und c wie bei reinem Wasser, haben müssen. Denn nach dem Babo'schen Gesetz muss P/p von der Temperatur unabhängig sein, was nur möglich ist, wenn:

$$\frac{bt}{c+t} - \frac{b't}{c'+t} = A$$

wo A eine Constante ist, deren Werth $= 0$ gefunden wird, indem wir t den speciellen Werth 0 geben. Wir erhalten dann die Gleichung:

$$t^2 (b - b') + t(bc' - b'c) = 0,$$

die für jeden Werth von t nur dann erfüllt sein kann, indem:

$$b = b' \text{ und daher auch } c = c' \text{ ist.}$$

Gilt das Babo'sche Gesetz, so müssen sich also alle Dampfspannungscurven von Salzlösungen darstellen lassen durch die eine Formel:

$$p = a' 10^{\frac{7{,}477\,37 \cdot t}{236{,}57 + t}},$$

wo nur a' mit der Menge und der Natur des aufgelösten Salzes wechselt.

Ich verfuhr nun so, dass ich aus der Beobachtungsreihe für jede Salzlösung mindestens zehn Beobachtungen auswählte, für jede durch Einsetzen des betreffenden p und t in diese Formel den Coëfficienten a' bestimmte und aus allen diesen a' das Mittel nahm. Ich erhielt so für jede Salzlösung eine Curve, und mit den aus dieser Formel für die Beobachtungstemperaturen interpolirten Dampfspannungen wurden die direct beobachteten Dampfspannungen verglichen.

In den im vorigen Paragraphen gegebenen Tabellen bedeuten nun die p berechnet in der vierten Columne die aus der betreffenden Interpolationsformel berechneten Werthe, während die p beobachtet der dritten Columne die direct beobachteten Dampfspannungen sind, die Differenz d beider ist in der fünften Columne angegeben.

Die Differenz beider übersteigt nie die Grösse der unvermeidlichen Beobachtungsfehler der Methode, welche durch die Messungen in reinem Wasser gegeben ist.

Diese Beobachtungsfehler betragen in niederen Temperaturen selten mehr als 1—2 Proc.; durchschnittlich $^1/_2$ bis 1 Proc.; in höheren selten mehr als 0,1—0,3 Proc., durchschnittlich 0,2 Proc.

Etwas grössere Differenzen zwischen p berechnet und p beobachtet treten nur bei den Lösungen von Zinkvitriol auf; der benutzte Zinkvitriol war von einer renommirten Firma als chemisch rein bezogen. Er roch aber ziemlich stark, und schon die 30-procentige Lösung war nicht völlig klar, folgte aber doch dem Babo'schen Gesetze. Die 60-procentige Lösung war ziemlich trübe (Tab. Nr. 29) und folgte dem Gesetze nur bis 75°. Von da ab waren die p beobachtet stets 5—10 mm grösser, als die p berechnet. Dabei war aber der sonst stets spiegelblanke Meniscus der Quecksilbersäule in a nach dem Versuche mit einem grauen Staube bedeckt. Eine zweite Probe Zinkvitriol, von einer anderen Firma bezogen, war weit reiner, doch war die 60-procentige Lösung auch nicht völlig klar, und auch hier zeigte sich auf dem Quecksilbermeniscus ein feines graues Pulver. Diese Lösung (Tab. Nr. 30) folgte dem Babo'schen Gesetze bis in höhere Temperaturen, als die vorige Lösung, bis 85°, und von da ab waren die Abweichungen kaum halb so gross, sodass der Schluss berechtigt erscheint, diese kleinen Abweichungen auf Verunreinigungen des Salzes zurückzuführen.

In einigen Fällen zeigten ferner diese Differenzen zwischen p beobachtet und p berechnet ein gewisses Temperaturintervall hindurch gleiches Vorzeichen, aber die Grösse derselben übersteigt nie die Grösse eines, wie dargethan wurde, unvermeidlichen Beobachtungsfehlers.

Wir sind daher zu dem Schlusse berechtigt:

Das Babo'sche Gesetz gilt für die von mir untersuchten Salze in dem Temperaturintervall von 20 bis 95° innerhalb der Beobachtungsfehler.

Eine grössere Genauigkeit der Dampfspannungsmessungen wie in der vorliegenden Arbeit dürfte mit den bis jetzt bekannten Methoden schwerlich erreichbar sein.

§ 6. Abhängigkeit der Dampfspannung von der Concentration.

Ich habe bereits in der Einleitung angeführt, dass die Untersuchungen Wüllner's über diesen Punkt im Gegensatz stehen zu den Untersuchungen von Tammann, Pauchon und R. v. Helmholtz. Nach Wüllner wächst die Dampfspannungsverminderung proportional der in 100 Theilen Wasser gelösten Salzmenge, nach den übrigen Beobachtungen steigt dieselbe bald langsamer, bald schneller, als es dem Wüllner'schen Gesetz entspricht. Nach Tammann kann sogar bei Lösungen desselben Salzes beides stattfinden, je nach Concentration. Letzteres ist von mir ebenfalls beobachtet worden, und folgen auch bei meinen Untersuchungen die Dampfspannungsverminderungen nicht dem Wüllner'schen Gesetze.

Die Dampfspannung p einer Salzlösung folgt, wie im vorigen Paragraphen dargethan, der Formel:

$$p = \lambda P,$$

und hieraus ergibt sich ohne weiteres für die Dampfspannungsverminderungen:

$$v = (1 - \lambda) P.$$

Es ist also: $\frac{v}{P}$

stets constant, und würde das Wüllner'sche Gesetz gelten, so müsste für ein und dasselbe Salz auch:

$$\mu = \frac{v \,.\, 1000}{P \,.\, \text{Salzgehalt d. Lösung}}$$

constant sein.

Ich stelle hier zusammen, wie sich die Grösse a' (siehe vorigen Paragraph) λ und μ ergeben:

a' für Wasser $= a = 4{,}5625.$

1) Kochsalz.

Salzgehalt in 100 H_2O	5,067	10,096	14,705	20,081	26,636	30,086
a'	4,414	4,269	4,134	3,964	3,740	3,617
λ	0,967	0,936	0,906	0,869	0,820	0,793
μ	6,420	6,376	6,393	6,535	6,771	6,888

2) Chlorkalium.

Salzgehalt in 100 H_2O	10,051	20,040	30,009
a'	4,364	4,150	3,955
λ	0,956	0,909	0,866
μ	4,309	4,503	4,437

3) Salpetersaures Natron.

Salzgehalt in 100 H_2O	9,976	9,978	19,680	41,750	60,099	79,872
a'	4,365	4,371	4,227	3,896	3,655	3,424
λ	0,956	0,958	0,926	0,853	0,801	0,750
μ	4,328	4,189	3,763	3,495	3,306	3,121

4) Salpetersaures Kali.

Salzgehalt in 100 H_2O	5,029	10,036	14,885	20,071	25,011
a'	4,488	4,408	4,364	4,306	4,256
λ	0,983	0,969	0,956	0,943	0,932
μ	3,229	3,086	2,919	2,799	2,689

5) Schwefelsaures Kali.

Salzgehalt in 100 H_2O	5,008	10,021
a'	4,489	4,447
λ	0,983	0,974
μ	3,202	2,524

6) Chlorcalcium.

Salzgehalt an $CaCl_2$	12,555	15,104	19,990	19,752	20,221
Salzgehalt an $CaCl_2 + 6$ aq	28,218	34,935	48,963	48,241	49,637
a	4,251	4,182	4,028	4,024	4,003
λ	0,931	0,916	0,882	0,882	0,877
μ	5,442	5,513	5,858	5,974	6,061
μ'	2,420	2,384	2,392	2,446	2,468

7) Zinkvitriol.

Salzgehalt an $ZnSO_4$	14,865	26,610	26,654
Salzgehalt an $ZnSO_4 + 7\,aq$	29,988	59,915	60,036
a	4,456	4,401	4,376
λ	0,976	0,964	0,959
μ	1,493	1,330	1,531
μ'	0,774	0,591	0,680

8) Kupfervitriol.

Salzgehalt an $CuSO_4$	6,156	11,990	16,778
Salzgehalt an $CuSO_4 + 5\,aq$	9,998	19,990	28,922
a	4,512	4,483	4,456
λ	0,989	0,982	0,976
μ	1,717	1,461	1,326
μ'	1,094	0,871	0,806

Bald wächst μ mit steigender Concentration, z. B. bei NaCl (in Uebereinstimmung mit Tammann, Pauchon und R. v. Helmholtz) bald nimmt es ab, z. B. bei K_2SO_4, $NaNO_3$, KNO_3 (bei letzteren ebenfalls wie bei Tammann und Pauchon) die Dampfspannungsverminderungen folgen also nicht dem Wüllner'schen Gesetz; bald wachsen sie langsamer, bald schneller, als der Salzgehalt der Lösungen. Tragen wir die Dampfspannungsverminderung als Function des Salzgehaltes graphisch auf, so erhalten wir drei Arten von Curven, Fig. 2 *I*, *II* und *III*, je nachdem dieselbe dem Salzgehalt proportional ist oder schneller, resp. langsamer wächst, als derselbe. Curve *I* und *II* zeigen keinen Inflexionspunkt, die Curve *III* besitzt wahrscheinlich einen solchen für ganz verdünnte Lösungen, sodass also auch hier in den verdünnten Lösungen die Dampfspannung rascher wächst, als der Concentrationsgehalt. Von den 14 von Tammann untersuchten Salzen, welche Curve *III* liefern, ist dies bei elf der Fall; Ausnahmen sind nur KNO_3, $NaNO_3$ und $NaClO_3$, und es ist wahrscheinlich, dass auch hier in noch verdünnteren Lösungen, als Tammann untersuchte, dieser Inflexionspunkt auftreten würde.

Viele Salze krystallisiren mit einer Anzahl von Wassermolecülen verbunden, und es fragt sich, ob wir in Lösungen diese Salze als wasserfrei oder ebenfalls noch an Wasser gebunden annehmen sollen. Je nachdem wir das eine oder andere annehmen, erhalten wir für eine und dieselbe Lösung verschiedene Salzgehalte und dementsprechend zwei μ, μ und μ'. Würde die Dampfspannungverminderung genau proportional dem Salzgehalt abnehmen, so könnten wir aus der Constanz eines der beiden μ entscheiden, welche der beiden Hypothesen die richtige ist. Nun gilt aber das Wüllner'sche Gesetz nicht genau, und wir können deshalb nur einen Wahrscheinlichkeitsbeweis führen, um die Frage zu entscheiden. Wahrscheinlich wird die Frage in dem einen oder anderen Sinne zu bejahen sein, jenachdem die Werthe μ und μ' weniger voneinander abweichen. Bei Chlorcalcium kann kein Zweifel sein, dass dies für μ' der Fall ist, und es ergibt sich daraus in Uebereinstimmung mit Wüllner und Tammann, dass wir $CaCl_2+6H_2O$ in Lösung haben. Bei Kupfervitriol hingegen zeigen μ und μ' untereinander Differenzen von der gleichen Grösse, und es bleibt demnach unentschieden, ob wir $CuSO_4$ oder $CuSO_4+5H_2O$ in Lösung haben. So ist es erklärlich, dass aus ihren Versuchen Wüllner $CuSO_4$, Tammann $CuSO_4+5H_2O$ in Lösung fand. Auch für Zinkvitriol lässt es sich so nicht entscheiden, ob wir ihn wasserfrei oder mit $7H_2O$ verbunden in Lösung haben.

Was die Grösse des Coëfficienten μ betrifft, so zeigt sich bei den verschiedenen Beobachtern ziemliche Uebereinstimmung. Ausnahme machen nur die Beobachtungen Pauchon's an NaCl. Während bei Wüllner, Tammann, R. von Helmholtz und mir die Werthe für μ zwischen 6 und 7 liegen, liegen sie bei Pauchon nur zwischen 3,6 und 3,9.

Die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von dem Salzgehalt können wir auch aus Siedepunktsbestimmungen feststellen, aber nur, wenn das Gesetz bekannt ist, das die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von der Temperatur regelt. Denn da die Siedepunkte verschie-

den concentrirter Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen liegen, so müssen die daraus abgeleiteten Dampfspannungsverminderungen für den Salzgehalt eins aus den verschiedenen Lösungen auf die gleiche Temperatur reducirt werden, um untereinander vergleichbar zu sein. Je nach dem Gesetze, nach dem wir diese Reduction vornehmen, kommen wir zu ganz verschiedenen Schlüssen. Ein Beispiel soll dies erläutern. Wüllner fand, wie erwähnt, bekanntlich die Dampfspannungsverminderung proportional dem Salzgehalt und von der Temperatur abhängig nach der Formel:

$$v = at + bt^2,$$

wo a und b Constanten sind, proportional dem Salzgehalt. Diese Formel soll für das ganze Temperaturinterall von $20-100^0$ gelten. Versucht aber Wüllner, aus dieser Formel den Siedepunkt von KNO_3- und $NaNO_3$-Lösungen zu berechnen, so erhält er Werthe, die mit den von Legrand beobachteten nicht stimmen. Um v aber stets proportional dem Salzgehalt zu haben, muss Wüllner annehmen, dass die Formel:

$$v = at + bt^2,$$

die für ein Temperaturintervall von 70^0 gilt, schon wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers nicht mehr gilt, und muss dieselbe von Grad zu Grad abändern, um das nach ihm benannte Gesetz aufrecht zu erhalten. Nach meinen Untersuchungen müssen hingegen die Siedepunktsbestimmungen ganz anders interpretirt werden. Ich fand das Babo'sche Gesetz bestätigt, und wenn dasselbe auch bis wenige Grade über 100^0 hinaus gilt, so werden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dampfspannungsverminderungen ohne weiteres miteinander vergleichbar. So berechnet ergaben die Legrand'schen Siedepunktsbestimmungen ebenfalls, dass das Wüllner'sche Gesetz nicht gilt, und die so berechneten Dampfspannungsveränderungen stimmen stets mit den von mir direct gemessenen überein.

Ich unterlasse hier die Berechnung dieser Dampfspannungsverminderung, will aber, was auf dasselbe hinausläuft, umgekehrt im folgenden Paragraphen aus meiner Interpolationsformel unter Annahme des Babo'schen Gesetzes den

Siedepunkt der Salzlösungen berechnen und zeigen, wie derselbe mit den von Legrand direct beobachteten übereinstimmt.

§ 7. Berechnung der Siedepunkte der Salzlösungen.

Ist die Dampfspannungscurve einer Substanz bekannt, so ergibt sich aus derselben unmittelbar ihr Siedepunkt. Nach meinen Untersuchungen ist die Dampfspannung einer Salzlösung gegeben durch die Formel:

$$p = a' \, 10^{\frac{7{,}47737 \, . \, t}{236{,}57 + t}}$$

in einem Temperaturintervall von 20 – 95°. Nehmen wir an, dass diese Formel noch für höhere Temperaturen gilt, so muss sich daraus der Siedepunkt berechnen lassen. Diese berechneten Siedepunkte stelle ich in der folgenden Tabelle zusammen mit den von Legrand direct beobachteten, die wohl als die genauesten angesehen werden dürfen; so ergibt sich für:

NaCl.

Salzgehalt auf 100 Th. H_2O	Siedepunkt berechnet	Siedepunkt nach Legrand	d
10,1	101,86	101,37	+0,49°
14,7	102,79	102,27	+0,52
20,1	103,96	103,38	+0,58
26,65	105,63	104,80	+0,83
30,1	106,59	105,75	+0,84

$NaNO_3$.

10,0	101,19	101,08	+0,11°
19,7	102,14	102,12	+0,02
41,75	104,45	104,47	−0,02
60,1	106,28	106,25	+0,03
79,9	108,14	108,14	0,00

KCl.

10,05	101,23	101,13	+0,10°
20,05	102,65	102,29	+0,36
30,1	104,02	103,81	+0,21

KNO_3.

14,9	101,24	101,19	+0,05°
20,1	101,61	101,61	0,00
25,0	101,88	101,91	−0,03

Bei KCl ist die Uebereinstimmung befriedigend, bei bei $NaNO_3$ und KNO_3 so vollständig, dass man an Zufall glauben könnte.

Bei weitem grösser sind die Differenzen bei NaCl; es ist aber möglich, dass hier Beobachtungsfehler Legrand's vorliegen, da die aus seinen Beobachtungen berechneten μ bedeutend kleiner sind, als die von Wüllner, Tammann, R. von Helmholtz und mir direct beobachteten. Differenzen in derselben Grösse treffen wir ferner bei den $CaCl_2$-Lösungen.

Da Legrand bei den Lösungen dieses Salzes einige Unregelmässigkeiten in der Erhöhung des Siedepunktes fand, so sind Siedepunktsbestimmungen an $CaCl_2$-Lösungen nochmals von Hammerl[1]) vorgenommen, welche mit den von mir berechneten befriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Ich gebe in der folgenden Tabelle von mir berechneten und die von Legrand und Hammerl direct beobachteten Siedepunkte von $CaCl_2$-Lösungen.

$CaCl_2$.

Salzgehalt auf 100 Th. Wasser	Siedepunkt nach Legrand	d	Siedepunkt berechnet	d	Siedepunkt nach Hammerl
12,55	101,39	+0,58	101,97	−0,01	101,98
15,1	101,78	+0,65	102,43	−0,16	102,59
19,8	102,65	+0,87	103,52	−0,38	103,90
20,0	102,69	+0,81	103,50	−0,45	103,95
20,2	102,73	+0,94	103,67	−0,35	104,02

Die von mir berechneten Siedepunkte liegen in der Mitte der von den beiden Beobachtern direct gemessenen. Diese letzteren unterscheiden sich voneinander um mehr als 1^0, also mehr als meine berechneten Siedepunkte von den beobachteten abweichen.

Die Ausdehnung des Babo'schen Gesetzes und meiner Interpolationsformel bis zum Siedepunkt der Salzlösung steht demnach hier mit der Erfahrung im Einklang.

1) Hammerl, Wien. Ber. 1875.

Nachtrag. Nach Beendigung dieser Arbeit erschien Compt. rend. **103**. 1886 eine Arbeit von Raoult: Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. Danach werden auch die Dampfspannungen der Aetherlösungen durch die nämlichen Gesetze geregelt, wie die Dampfspannungen der wässerigen Salzlösungen. Das Babo'sche Gesetz besitzt auch für Aetherlösungen unbedingte Gültigkeit, während das Wüllner'sche Gesetz nur angenähert gilt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg. Februar 1887.

Lebenslauf.

Ich, Robert Emden, wurde am 4. März 1862 zu St. Gallen geboren. Ich besuchte die dortigen Primarschulen, dann das Gymnasium der Kantonsschule bis zur obersten Classe, trat dann in die oberste Classe der technischen Abtheilung über und verliess die Anstalt im Frühjahr 1881 mit dem Zeugniss der Reife. Auf den Universitäten Strassburg, Heidelberg und Berlin hörte ich Vorlesungen der Herren:

Cantor, Christoffel, Cohn, Fischer, Fittig, Fuchs, Hettner, Kirchhoff, Köhler, Kundt, Netto, Reye, Roth, Runge, Stenger, Wolff.

Allen meinen hochgeehrten Lehrern, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Kundt, in dessen Laboratorium beiliegende Arbeit ausgeführt wurde, erlaube ich meinen ergebensten Dank auszusprechen.

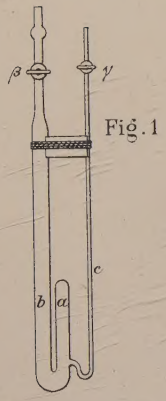

Fig. 1

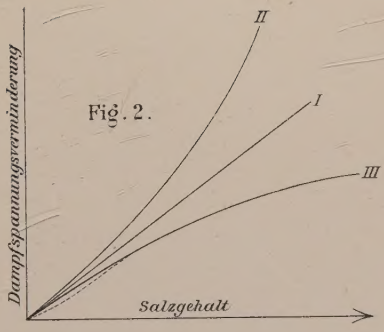

Fig. 2.